

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

DEGRADACIÓN TÉRMICA DE ACEITES VEGETALES

Autor: MARTA ARROYO CARRETERO
Directores: DAVID SERRANO GRANADOS
ALICIA GARCÍA SÁNCHEZ

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 SISTEMA ENERGÉTICO ACTUAL	3
2.2 HIDRÓGENO	5
2.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE PRODUCTOS DERIVADOS DE LA BIOMASA	7
2.3.1 Biogás	8
2.3.2 Aceites de algas y microorganismos.....	8
2.3.3 Aceites vegetales.	9
2.4 CRAQUEO DE ACEITES VEGETALES	10
2.4.1 Craqueo térmico.	10
2.4.2 Craqueo catalítico.....	18
3. OBJETIVOS	20
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
4.1 SISTEMA DE REACCIÓN	21
4.1.1 Instalación experimental.....	21
4.1.2 Desarrollo de experimentos.....	22
4.2 MATERIALES	23
4.2.1 Materias primas	23
4.2.1.1 Aceite de colza.....	23
4.2.1.2 Aceite de soja.....	24
4.2.1.3 Aceite de palma	24
4.2.2 Reactivos utilizados en los análisis de los productos de reacción.....	26
4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS	26
4.3.1 Cromatografía de gases.....	26
4.3.1.1 Análisis de gases y líquidos de menos de 14 átomos de carbono	26
4.3.1.2. Análisis de compuestos líquidos de más de 14 átomos de carbono	28
4.3.1.3. Análisis de glicéridos.....	28
4.3.1.4. Determinación de CO-CO ₂	30
4.3.2 Análisis Karl Fischer.	31
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
5.1 CRAQUEO TÉRMICO DE ACEITE DE COLZA	32
5.1.1 Influencia del tratamiento previo del aceite.....	32
5.1.2 Influencia del tiempo de reacción.	37
5.1.3 Influencia de la temperatura de reacción	40
5.2 CRAQUEO TÉRMICO DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES	44

5.2.1	Influencia del tiempo de reacción.	44
5.2.2	Influencia de la temperatura de reacción.	53
6	CONCLUSIONES	58
7	BIBLIOGRAFÍA	60
8	APÉNDICE	64
8.1.	CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	64
8.1.1.	Distribución y proporción de compuestos gaseosos.	64
8.1.2.	Distribución de compuestos líquidos	67

1. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que se está desarrollando en la Universidad Rey Juan Carlos sobre la producción de hidrógeno mediante productos derivados de la biomasa ricos en hidrógeno.

El principal objetivo de este proyecto de investigación es estudiar la descomposición térmica de los triglicéridos que componen el aceite vegetal para dar lugar a otros compuestos más ligeros. Se ha demostrado que este es el primer paso, para llevar a cabo posteriormente una reacción de craqueo catalítico que podría permitir la obtención de hidrógeno a partir de compuestos derivados de la biomasa como son los aceites vegetales.

En primer lugar se analizó si el tratamiento previo del aceite vegetal tenía algún tipo de influencia en la descomposición térmica del aceite. Este estudio se realizó con aceite de colza. También se estudió como afectaba la temperatura y tiempo de reacción a la degradación térmica del aceite de colza. De esta forma se pretendía favorecer la descomposición de los compuestos más pesados en sencillos, invirtiendo la mínima energía posible.

Por otro lado, se emplearon tres tipos de aceites de diferente composición para determinar cual de ellos respondía mejor a la degradación térmica: aceite de colza, rico en ácido oléico (monoinsaturado), aceite de palma, rico en ácidos palmítico (saturado) y oléico (monoinsaturado) y aceite de soja, rico en ácido linoléico (insaturado).

El trabajo experimental consistió en realizar diversas reacciones de craqueo térmico en las que se modificaron las condiciones de reacción citadas anteriormente y analizar posteriormente el producto gas y líquido obtenido con objeto de poder determinar la influencia de las mismas sobre la composición final de los productos de reacción.

Los resultados obtenidos con el aceite de colza indican que el tratamiento de refino del aceite, no afecta significativamente a la degradación térmica del mismo, por lo tanto, se trabajará con aceites sin refinar pues de esta manera se reducirán costes.

Como se ha indicado anteriormente, inicialmente se tomó como materia prima base el aceite de colza, analizando el efecto de las condiciones de reacción en su degradación térmica, para posteriormente comparar dichos resultados con los obtenidos con otros dos tipos de aceites vegetales, palma y soja.

Con respecto a las reacciones en las que se empleó aceite de colza, se emplearon diferentes temperaturas entre 300-375°C con incrementos de 25°C. Los resultados muestran

que para temperaturas inferiores a 350°C (por debajo del punto de ebullición del aceite de colza) apenas se produce degradación térmica del aceite, obteniéndose elevadas proporciones de residuo de aceite en la fracción líquida, que contienen a su vez una elevada proporción de glicéridos sin descomponer. Resulta, por tanto, mucho más interesante trabajar con una temperatura igual o superior a 375°C, ya que los triglicéridos se descomponen en otros compuestos más ligeros.

El estudio de la influencia del tiempo de reacción en la degradación térmica del aceite de colza indica que se produce una reducción significativa de residuo de aceite en la fracción líquida conforme éste aumenta. Se aprecia también que desaparecen prácticamente los triglicéridos, por tanto, se consigue una buena degradación inicial del aceite, que facilitará posteriormente el craqueo catalítico y permitirá favorecer así la obtención de hidrógeno.

Por otro lado se ha podido comprobar que la composición de los aceites vegetales influye significativamente sobre la degradación térmica de los mismos. En los resultados obtenidos se aprecia que el aceite de soja que es rico en ácidos grasos saturados, sufre una mayor degradación que el aceite de colza y palma para las mismas condiciones de reacción. Esto se debe a que los dobles enlaces carbono-carbono, requieren una menor energía para su ruptura que los enlaces sencillos. Sin embargo, el aceite de palma que es rico en ácido palmítico y oléico, proporciona una menor cantidad de fracción de residuo de aceite que el de colza, aunque su composición refleja una gran presencia de fracción C₁₅ como consecuencia de la ruptura de la cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono que constituye el ácido palmítico.

Finalmente, cuando se realiza la degradación térmica de aceite de colza a 375°C y durante un tiempo de reacción de 5 horas se obtiene una distribución de compuestos líquidos más uniforme y una mayor proporción de parafinas ligeras que cuando se emplea aceite de palma o soja. Esto implica que en posteriores reacciones de craqueo catalítico para la producción de hidrógeno, se espera que este aceite sea el que produzca mayores proporciones de compuestos con una elevada proporción H/C.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 SISTEMA ENERGÉTICO ACTUAL

El 80% de la energía consumida actualmente a nivel mundial, se basa fundamentalmente en el uso de fuentes no renovables como son el carbón, petróleo y gas natural. Su uso conlleva una serie de problemas asociados, como la escasez de las fuentes (se prevé que el petróleo y gas natural se agotarán en las próximas décadas), contaminación atmosférica y la distribución no uniforme de las reservas. Por otro lado, el aumento de la población está provocando incrementos muy importantes de demanda de energía, esto conlleva que los problemas irán acrecentándose con el tiempo.

El uso de combustibles fósiles provoca la emisión de una serie de contaminantes atmosféricos: óxidos de carbono, nitrógeno, azufre, partículas sólidas, ozono troposférico, hidrocarburos, etc. El problema más significativo de la acumulación de estos contaminantes en la atmósfera es el efecto invernadero, y por tanto el calentamiento global del planeta. Debido a esta grave situación, un gran número de países industrializados firmaron en 1997 el Protocolo de Kyoto con el fin de frenar el calentamiento global. En él se estableció como objetivo reducir un 5,2 % las emisiones globales de 1990 de los 6 principales gases de efecto invernadero para el periodo 2008-2012. Para ello, los países signatarios acordaron reducir, incrementar controladamente o mantener sus emisiones. Los países de la Unión Europea se comprometieron en 2002 a disminuirlas en global un 8 % y a España se le permitió aumentar el nivel de 1990 hasta en un 15 %. Actualmente, España está lejos de alcanzar la meta ya que las emisiones de 2007 excedían el máximo nivel previsto en un 33 % [Simeonova y Olsson Secretariat, 2007].

De forma paralela, en el mismo año, la Comisión Europea publicó el Libro Blanco de las Energías Renovables que en su Plan de Acción establecía una contribución mínima de las energías renovables del 12 % para el 2010 [Comisión Europea, 1997]. Estos mismos objetivos también se recogieron dentro del Plan de Fomento de Energía Renovable español [IDAE, 2005]. Más recientemente, el Parlamento y el Consejo Europeo emitieron la Directiva Europea 2003/30/CE para los biocombustibles usados en el transporte. Con ella se pretende una sustitución de como mínimo un 5,75 % de los biocarburantes convencionales por carburantes alternativos para el 2010. Para facilitar este cambio, se elaboró otra directiva, la 2003/96/CE, en la que se permite a los estados miembros reducir o eximir los impuestos especiales para los biocarburantes.

Para recoger todos estos requerimientos el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía elaboró en 2005 el vigente Plan de Energías Renovables de España aprobado en el Consejo de Ministros el 26 de Agosto de 2005. En él se resumen todos los objetivos anteriores

con algunas modificaciones para 2010: las fuentes renovables deben suponer el 12,1 % de la energía total consumida, contribuyendo a la producción del 30,3 % del consumo bruto de electricidad. Por su parte los biocarburantes aportarán un 5,83% del consumo de gasolina y gasoleo para el transporte [PER, 2005].

La utilización de la biomasa, y en particular de biocombustibles, para usos energéticos tiene cada vez mayor interés, ya que se trata de fuentes no contaminantes y renovables. El término biocombustibles o biocarburantes está reservado a los carburantes líquidos derivados de la biomasa [Lopez y col ,2007]. En la actualidad se conoce un elevado número de procesos de conversión que permiten obtener biocombustibles a partir de la biomasa. Algunos de ellos tienen ya implantación comercial (biocombustibles de primera generación), pero otros se encuentran todavía en fase de desarrollo y quedan todavía por cubrir importantes retos tecnológicos (biocombustibles de segunda generación) [Vicente y col., 2001].

Debido a los problemas derivados de la utilización de los biocombustibles, tales como los altos precios o competitividad con el mercado alimenticio, en enero del 2008, la Comisión Europea propuso una nueva Directiva para energías renovables. Ésta prohíbe elaborar cualquier biocombustible con materia prima procedente de “bosques vírgenes, praderas y áreas protegidas”, prohíbe “convertir humedales y zonas de silvicultura en áreas de producción” de biocombustibles y exige que estos emitan como mínimo un 35 % menos de CO₂ que los combustibles fósiles. Todos aquellos combustibles de origen vegetal que incumplan alguna de estas especificaciones no serán considerados biocombustibles y no serán aptos para las exenciones fiscales y otras medidas similares [Memoria del Primer Consejo sobre Planes de Acción sobre Eficiencia Energética Nacional; 2008].

Uno de los combustibles obtenidos a partir de la biomasa que tiene gran importancia es el hidrógeno, del que se hablará en más profundidad a continuación.

2.2 HIDRÓGENO

El hidrógeno es un combustible en el cual se están depositando grandes esperanzas, debido a que se trata de un portador de energía limpia, que se puede aprovechar directamente o transformarse en electricidad mediante una pila de combustible. Sin embargo, actualmente existen importantes limitaciones tecnológicas y económicas en relación a su aprovechamiento, debido a que el hidrógeno no lo encontramos libre, sino que está contenido en diversas sustancias como el agua, hidrocarburos, alcoholes, etc. Por otra parte también se deben superar los diversos obstáculos que supone introducir una nueva tecnología en el mercado [Linares y Moratilla, 2007].

No obstante, el hidrógeno es considerado un combustible de gran importancia como consecuencia de diversas razones, tales como [Linares y Moratilla, 2007]:

- Gran eficiencia energética: la energía química del hidrógeno se puede transformar directamente en energía eléctrica mediante las pilas de combustible. Esta energía eléctrica producida puede aprovecharse tanto con fines estacionarios, como con fines de transporte.
- Dependencia energética: este combustible asegura el suministro de energía ya que en ocasiones puede provenir de fuentes inagotables como el agua, de esta forma podría verse reducida notablemente la dependencia de los combustibles fósiles de los cuales tenemos unas reservas finitas. Por otra parte también contribuiría a la deslocalización de las fuentes energéticas, ya que los combustibles fósiles sólo se encuentran en algunos países, por tanto, daría lugar a un reparto más equitativo de la riqueza [Clark II y J. Rifkin, 2005].
- Razones medioambientales: La reacción que tiene lugar entre el hidrógeno y el oxígeno, conduce a la formación de agua como único producto, por tanto la producción de electricidad a partir de este elemento estaría exenta de generación de CO₂ que es un fuerte contaminante atmosférico.
- Elevada densidad energética: el hidrógeno es capaz de almacenar aproximadamente el triple de energía por unidad de masa en comparación con los combustibles convencionales. Por ejemplo, el hidrógeno líquido es capaz de almacenar 33,59 kWh/kg de energía, frente a los 12,36 kWh/kg de la gasolina.

A pesar de todas estas ventajas, el aprovechamiento energético del hidrógeno también presenta bastantes puntos débiles, que se deben considerar:

- El hidrógeno no se encuentra libre de forma accesible en la naturaleza, por lo que se debe obtener a partir de otras materias primas, llevando a cabo ciertos procesos de transformación [Sheriff y col, 2005].
- Al tratarse de un gas tan ligero la energía almacenada por unidad de volumen es muy baja comparado con otras fuentes de energía (caso contrario a lo que sucedía con la energía por unidad de masa). Este hecho conlleva a problemas relacionados con el transporte, almacenamiento y distribución del hidrógeno [Shinnar , 2003].
- Los métodos actuales para la producción de hidrógeno resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a elevadas presiones y temperaturas. Esto implica que no se solucionen los problemas medioambientales así como la dependencia de los combustibles fósiles [Botas y col, 2005].
- El precio actual de las pilas de combustible, así como su baja fiabilidad supone una gran barrera para la aplicación de esta tecnología [Botas y col.2005].
- El hidrógeno es un producto altamente inflamable y potencialmente explosivo al ponerse en contacto con el oxígeno del aire, por tanto se deben de aplicar normativas de seguridad muy específicas [Botas y col, 2005]

Actualmente se producen en el mundo 41 millones de toneladas de hidrógeno, que representan un valor energético de 5000 TJ. La demanda de energía mundial en el año 2003 fue de $4 \cdot 10^8$ TJ, por tanto esto quiere decir que el hidrógeno generado sólo cubriría 12 ppm de las necesidades energéticas mundiales de energía primaria.

Como puede observarse en la figura 1 las fuentes utilizadas para la generación de hidrógeno son los recursos fósiles (95%), energía nuclear y fuentes de energía renovables. De los usos que se le dan al hidrógeno el 72% es para la industria química, 9% para la electrónica, 8% para la aeroespacial, el 3% se destina al sector metalúrgico y el resto a otros usos. Con estos datos se puede observar que debe cambiarse el sistema de producción, así como, el uso que se le da a este combustible, si se quiere tener una economía basada en el hidrógeno [Linares y Moratilla, 2007].

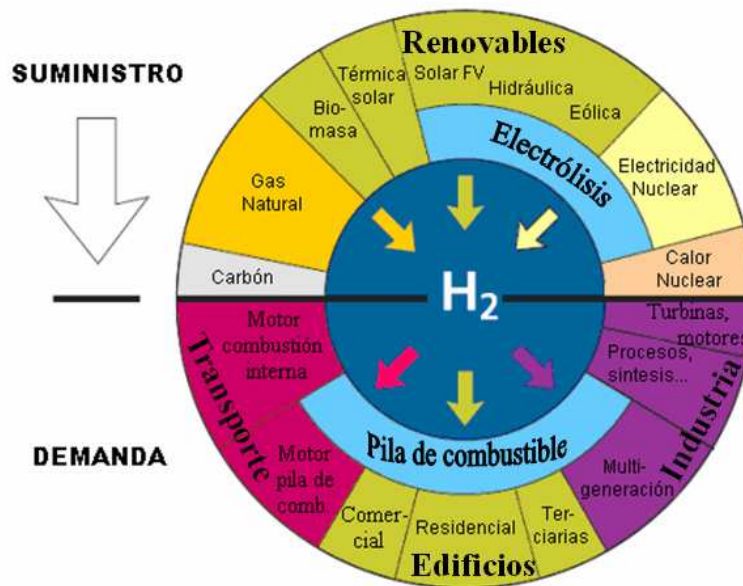


Figura 1. Producciones y aplicaciones de Hidrógeno [Comisión Europea, 2008]

2.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE PRODUCTOS DERIVADOS DE LA BIOMASA

La biomasa es la única energía renovable de la que se obtienen combustibles sólidos, líquidos y gaseosos y ha sido descrita como una de las fuentes que tiene mayor potencial para cubrir las necesidades energéticas de la sociedad moderna [Bridgwater, 2003]. Como se puede apreciar en la figura 1, la biomasa es una de las fuentes a partir de la cual se puede obtener hidrógeno. Hay productos derivados de esta fuente de energía, que tienen un alto contenido en este compuesto, y se pueden utilizar para su producción.

Los compuestos derivados de la biomasa que se pueden utilizar para la producción de hidrógeno son aquellos que presenten una alta relación H/C y bajo contenido en oxígeno. Este último elemento no es deseable puesto que contribuye a la formación de CO_2 (elemento que contribuye al efecto invernadero) o de H_2O (que implicaría una pérdida de H_2 , que es el producto de interés).

Los principales productos derivados de la biomasa que se plantean como materia prima para la producción de hidrógeno son los siguientes: biogás, aceites de algas y microorganismos y aceites vegetales.

2.3.1 Biogás

La materia prima para producir biogás es biomasa residual con alto contenido en humedad. Si se genera una reacción de fermentación microbiana de esta biomasa en ausencia de oxígeno se obtiene una mezcla de gases que recibe el nombre de biogás. Esta mezcla de gases está compuesta principalmente por metano (55-75% (vol)) y dióxido de carbono (25-45% (vol)), además contiene pequeñas cantidades de H₂S (0-1,5% (vol)) y NH₃ (0-0,05% (vol)). Junto con esta mezcla de gases también se obtiene una suspensión acuosa o lodo que contiene componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa. El rendimiento a estos productos dependerá de las materias primas y las condiciones del proceso [Linares y Moratilla, 2007; Reith y col., 2003].

No obstante, hay que considerar que la producción de este biogás tiene limitaciones importantes: emisión de CO₂, requerimiento de técnicas de purificación para eliminar las pequeñas proporciones de H₂S y NH₃ que contiene, la problemática que implica deshacerse de los residuos orgánicos, etc. Debido a esto puede considerarse que la producción de hidrógeno mediante otras vías puede resultar mucho más eficiente [Reith y col., 2003].

2.3.2 Aceites de algas y microorganismos

La composición de la materia grasa en este caso es similar a la de los aceites vegetales y las grasas animales, pero su origen son microalgas, levaduras, bacterias y hongos, que habitualmente suelen ser cultivados expresamente para la obtención de biodiésel en biorreactores [Chisti, 2007]. Otra alternativa para obtener materia grasa de microorganismos consiste en extraer el contenido lipídico de los fangos biológicos residuales de las depuradoras y transesterificarlos *in-situ* con los aceites y grasas procedentes del tratamiento primario obteniendo biodiésel a un costo muy bajo [Dufrenche and col., 2007].

Hay que destacar que no todos los microorganismos y microalgas pueden ser considerados como fuente abundante de aceites y grasas, solo son útiles aquellos que albergan gran cantidad de aceite, los denominados oleaginosos. Por ejemplo, de las diferentes especies de levaduras (600), sólo 25 suelen acumular algo más que un 20 % de lípidos y de las 60.000 especies de hongos sólo 50 acumulan más de un 25 % de lípidos [Acuña, 2004]. La mayoría de las investigaciones publicadas emplean como materia prima, fundamentalmente, las microalgas. También se debe tener en cuenta que la producción y utilización de algas y microorganismos con fines energéticos posee también una serie de limitaciones. Entre ellas destacaremos que estos aceites poseen una composición muy diversa, lo que puede dificultar su posterior aplicación como biocombustibles [Dunstan y col.1992]

2.3.3 Aceites vegetales.

Los aceites vegetales están compuestos prácticamente en su totalidad de triglicéridos, conteniendo también pequeñas cantidades de mono y diglicéridos. Estos compuestos pueden ser expuestos a un proceso pirolítico o de transesterificación para producir combustibles líquidos ricos en hidrocarburos que presentan ciertas ventajas frente a los combustibles convencionales como tener un pH neutro, bajo contenido en agua y ser relativamente estables [Mather y Bressler, 2006].

La viabilidad de la utilización de los triglicéridos como fuente de energía fue descubierta hace casi un siglo cuando Rudolph Diesel demostró que los aceites vegetales podían ser usados para hacer funcionar los motores [Shay, 1993]. Sin embargo, los aceites vegetales tenían un alto valor en el mercado alimenticio, lo que encarecía la producción de combustibles a partir de estos aceites en comparación con los costes que se tenían cuando se utilizaba crudo de petróleo. No obstante, recientemente, los precios de crudo de petróleo han elevado mucho su valor, por lo que se ha recurrido a la posibilidad de producir biodiesel utilizando como materia prima residuos agrícolas, aceites procedentes de semillas de uso no alimentario o incluso aceites usados [Kulkarni y Dalai, 2006].

El empleo directo de los aceites vegetales como combustible diesel no puede llevarse a cabo, debido a las propiedades de estos: baja volatilidad, reactividad de las moléculas no saturadas, su elevada viscosidad, etc. Estas propiedades pueden hacer que se formen residuos carbonosos en el motor, lo que implicaría un mal funcionamiento del mismo [Ali y Hanna, 1994; Demirbas, 2003; Karaosmanoglu, 1999; Tat y Van Gerpen, 2000]. Como consecuencia de ello las investigaciones están centradas en la producción de biodiesel mediante un proceso de transesterificación, generándose grandes cantidades de glicerina como producto secundario, que hacen que se esté saturando este mercado. Por tanto, la alternativa considerada a este proceso se basa en utilizar como materia prima directamente el aceite, sin tenerlo que someter al proceso de esterificación.

Los aceites vegetales que se usan convencionalmente para estos procesos son los siguientes [Vicente y col., 2001]:

- Aceite de girasol (Europa).
- Aceite de palma (Malasia e Indonesia).
- Aceite de coco (Filipinas).
- Aceite de soja (Estados Unidos).
- Aceite de colza (Europa).

Los procesos de descomposición térmica y catalítica de los triglicéridos que componen estos aceites dan lugar a la formación de una mezcla compleja de productos sólidos, líquidos y gaseosos. Entre los productos gaseosos destacan hidrocarburos ligeros con una elevada relación H/C, que podrían ser utilizados como fuente de hidrógeno.

2.4 CRAQUEO DE ACEITES VEGETALES

2.4.1 Craqueo térmico

Los aceites vegetales están constituidos principalmente por triglicéridos y pequeñas cantidades de mono y diglicéridos. Estos materiales pueden someterse a procesos de craqueo térmico para producir combustibles ricos en hidrocarburos. Habitualmente, este proceso se utiliza para obtener combustibles líquidos, ya que para obtener altos rendimientos a gases, se requeriría de elevadas temperaturas, lo que lleva asociado un gran gasto energético.

El uso de esta tecnología para la producción de combustibles líquidos presenta diferentes ventajas [Stumborg y col., 1996]:

- La infraestructura necesaria es muy similar a la utilizada en el refinado del petróleo, por tanto se pueden aprovechar dichas instalaciones.
- Los combustibles obtenidos tienen una composición muy similar al diesel.
- Tiene un bajo coste
- Es muy flexible en cuanto a la alimentación.

Los procesos de craqueo térmico se llevan a cabo normalmente a temperaturas elevadas y presiones atmosféricas. Los estudios que se han realizado (incluyendo un amplio rango de alimentaciones y condiciones de reacción) han sido principalmente para conocer los productos de reacción que incluyen hidrocarburos, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres y acroleína.

En el año 1983 diversos autores estudiaron los productos de reacción obtenidos en el craqueo térmico de diversos aceites vegetales entre los que se encontraban el de babassu y palma. Las reacciones fueron llevadas a cabo a temperaturas entre 300 y 500 °C y presiones atmosféricas siendo los principales productos obtenidos alcanos y 1-alquenos [Alencar y col., 1983].

Por otro lado, Schwab y otros autores, estudiaron el proceso de craqueo térmico de aceite de soja y aceite de alazor, seguido de una destilación. Los resultados obtenidos indican que el 67% del aceite de soja y el 79% del aceite de alazor se transforman en destilados cuya composición incluye alcanos, alquenos, aromáticos y ácidos carboxílicos en el rango de 4 a 20

átomos de carbono. Además, el porcentaje de aromáticos oscilaba entre 1,9-2,3% y el de ácidos carboxílicos entre 9,6-16,1%. Las características de los productos de reacción indicaban que tenían una menor densidad que el aceite de partida y un mayor índice de cetano, lo que indicaba que el craqueo térmico mejoraba las propiedades de los aceites vegetales [Schwab y col. 1988].

Posteriormente en 2004, otros autores llevaron a cabo el craqueo térmico de aceites de palma, soja y castor, a temperaturas entre 350-400°C. Los productos de pirólisis fueron destilados en cuatro fracciones. El aceite de palma (que tiene un mayor contenido en ácidos saturados) presentaba un elevado contenido en la fracción más pesada. Los productos obtenidos en este estudio fueron hidrocarburos y compuestos orgánicos oxigenados como alcanos, alquenos, alcadienos y ácidos carboxílicos. En este caso no se detectaron compuestos aromáticos, como se habían detectado en otros estudios [Lima y col., 2004].

Otros autores estudiaron el craqueo térmico del aceite de cánola en un reactor de flujo sobre un lecho de materiales inertes. La reacción fue llevada a cabo entre 300-500°C y velocidades de gas entre 3,3-640 h⁻¹. Los resultados mostraron que la conversiones del aceite dependían fuertemente de las condiciones de reacción y que oscilaban entre 54-100%. Los productos esencialmente consistían en propano, pentano, aromáticos, hidrocarburos alifáticos C₆ y olefinas C₂-C₄ [Idem y col., 1996].

Del análisis de todos estos estudios podemos concluir que del craqueo térmico de aceites vegetales se obtiene una compleja mezcla de productos que dependen fuertemente de las variables de reacción: tipo de reactor, tiempo de residencia, temperatura, etc. No obstante, puede apreciarse que en casi todos los estudios se obtienen líquidos con altos porcentajes en hidrocarburos y también aparecen compuestos oxigenados.

Idem y col. en 1996, también realizaron estudios para comprobar que efecto tenía la temperatura sobre los productos de reacción al someter al aceite de cánola a un proceso de craqueo térmico en las siguientes condiciones: temperatura de 300-500°C, presión atmosférica y flujo de alimentación de aceite de cánola de 5,11-24,2 g/h. En la tabla 1, se puede apreciar la distribución de productos líquidos y gaseosos obtenidos en el craqueo, así como los rendimientos de cada fracción generada.

Tabla 1. Influencia de la temperatura en la distribución de productos obtenidos en el craqueo térmico de aceite de cáñola [Idem y col., 1996].

	Temperatura (°C)				
	500	400	450	370	300
Balance de masa					
Gas	75.0	71.7	55.8	38.0	15.0
Líquido	14.8	17.2	34.4	45.9	38.1
Coque	3.9	3.9	3.9	3.9	0
Residuo Aceite	0	1.2	1.6	6.1	41.9
Desconocidos	6.3	6.0	4.3	6.1	5.0
Total	100	100	100	100	100
Composición de gases					
Metano	10.6	9.95	7.1	4.1	1.4
Etileno	23.7	22.1	17.0	10.8	4.1
Etano	7.0	6.7	5.4	4.0	1.7
Propileno	13.6	12.2	10.3	7.0	2.7
Propano	1.1	1.1	0.9	1.0	0.5
Iso-Butano	0.02	0.01	0.01	0.01	0
n-butano	6.7	6.3	5.5	4.1	1.6
Iso-butileno	1.0	1.0	0.8	0.6	0.3
1-buteno	0.6	0.6	0.4	0.2	0.1
C₅ +	4.0	5.5	4.5	3.7	1.6
Dimetileter	0.2	0.1	0.1	0	0
(CO+CO₂)	3.9	3.7	2.9	2.0	0.8
H₂	1.6	1.4	0.9	0.5	0.1
Total gases	75	71,4	55.8	38.0	15.0
Composición de líquidos					
Metanol	0.9	0.1	1.2	1.91	1.9
Acetona	0.1	0.0	0.0	0.2	1.5
Propanona	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
Benceno	4.0	4.1	5.0	4.6	2.5
Tolueno	2.8	2.8	3.9	3.5	1.6
Xilenos	0.6	0.7	1.1	1.2	0.5
Etilbenceno	0.4	0.5	0.8	0.9	0.4
C₉ + aromaticos	1.2	1.4	2.7	3.4	2.7
Alifaticos	0.6	0.7	1.5	1.9	1.0
Desconocidos	4.3	6.6	18.1	28.1	25.7
Total líquidos	14.8	17.2	34.3	45.9	38.1

Estos resultados muestran que un incremento de la temperatura favorece la formación de compuestos gaseosos ligeros, lo que resultaría interesante para la generación de hidrógeno. Un aumento de 200°C en la temperatura, hace que aumente en un 60% el rendimiento a compuestos gaseosos. Por otro lado, si se analiza como varía la composición de los gases con la temperatura, se aprecia un aumento en la proporción de todos los compuestos, ya sean más o menos ligeros, pero este aumento es más considerable en las olefinas y parafinas más ligeras (C₁-C₃). Estos hidrocarburos son los que mayor relación H/C presentan, por tanto se puede decir que un aumento de la temperatura favorece la generación de compuestos que se pueden utilizar en la producción de H₂, por ser ricos en este compuesto.

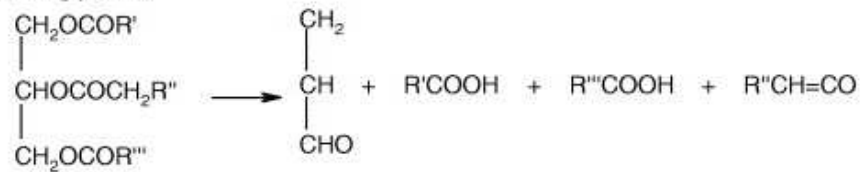
Respecto al rendimiento a compuestos líquidos, este disminuye en un 23% al aumentar la temperatura de 300 a 500 °C. La composición de los productos obtenidos también disminuye, excepto para los compuestos aromáticos, cuyo rendimiento se ve incrementado con el aumento de la temperatura. Por otra parte se observa, que a 300°C el porcentaje de residuo de aceite es muy elevado (41,9%). Este se ve notablemente reducido si se aumentan 70°C, y se reduce hasta 0% cuando la temperatura es de 500°C. Esto implica que el craqueo del aceite vegetal se incrementa cuanto mayor sea la temperatura.

- **Mecanismos de reacción.**

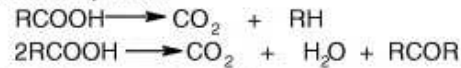
A continuación se describen los mecanismos de reacción que pueden tener lugar cuando se aporta calor para provocar la descomposición térmica de los ácidos grasos saturados e insaturados que contienen los triglicéridos. Los ácidos grasos saturados poseen el esqueleto molecular carbonado con el mayor número posible de átomos de hidrógeno, por lo que todos los enlaces entre sus carbonos son simples. Algunos ejemplos de ácidos grasos saturados son los ácidos palmítico, esteárico, mirístico o lignocérico, y son más comunes en las grasas animales. Los ácidos grasos insaturados son ácidos carboxílicos de cadena larga con uno o varios dobles enlaces entre los átomos de carbono de su cadena carbonada. Se encuentran presentes en algunos aceites vegetales, como son el aceite de oliva o de girasol, así como en las grasas de los pescados azules. Los ácidos grasos poliinsaturados son ácidos grasos que poseen más de un doble enlace entre sus carbonos. Se pueden obtener de pescados azules y vegetales como maíz, soja, girasol, calabaza, nueces [O'Brien, 2004].

En la figura 2, se puede observar el mecanismo de reacción propuesto para la descomposición térmica de los ácidos grasos saturados [Chang y Wan, 1947]. En primer lugar se produce la descomposición de los triglicéridos a ácidos grasos más sencillos, acroleína y cetona. Estos compuestos se descomponen rápidamente como se puede apreciar en las reacciones (2) y (3), para dar lugar a CO, CO₂ y otros compuestos orgánicos. A través de la reacción (4) las parafinas se descomponen para dar lugar a la formación de hidrógeno. De la misma forma la reacción (5) implica la deshidrogenación de las parafinas para dar lugar a H₂ y olefinas. En las siguientes reacciones se pueden apreciar diferentes procesos de alquilación, hidrogenación, aromatización, polimerización y descomposición, que dan lugar a una mezcla de productos, los cuales pueden resultar interesantes para la producción de combustibles líquidos.

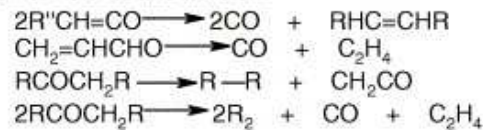
Decomposition of the glyceride



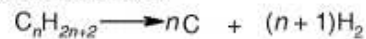
(2) Decomposition of fatty acids



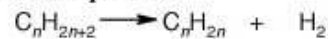
(3) Decomposition of ketenes and acrolein



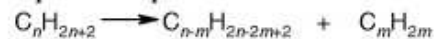
(4) Decomposition into elements



(5) Dehydrogenation of paraffins



(6) Splitting Decomposition of paraffins

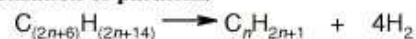


(7) Alkylation of paraffins, the reverse of (6)

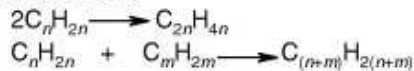
(8) Isomerization of paraffins



(9) Aromatic cyclization of paraffins



(10) Polymerization of olefins



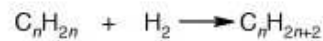
(11) Depolymerization of olefins, reverse of (10)

(12) Decomposition of olefins to diolefins

(13) Decomposition of olefins to acetylenic hydrocarbons

(14) Aromatization or cyclization of olefins

(15) Hydrogenation of olefins



(16) Isomerization of olefins



Figura 2.Descomposición térmica de triglicéridos [Chang y Wan, 1974].

Otros autores proponen un mecanismo de reacción basado en la idea de que los triglicéridos pueden dar lugar a la formación de dos tipos de radicales (figura 3): a) RCOO· y b) RCH₂O· [Alencar y col, 1983].

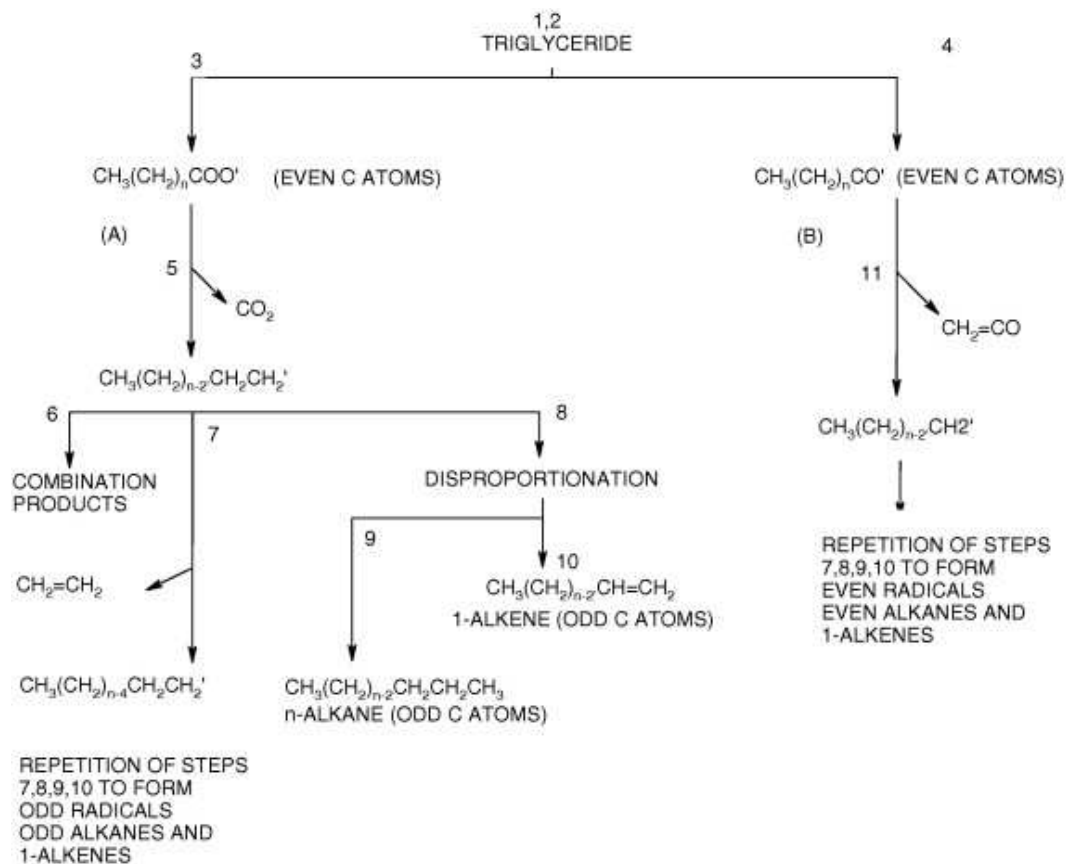


Figura 3. Mecanismo de reacción de pirólisis de los triglicéridos saturados [Alencar and col. 1983].

Según este mecanismo, el radical RCOO' sufre diversas reacciones para dar lugar a la formación de 1-alquenos y 1-alcenos. Las principales reacciones implicadas en dicho proceso son la eliminación de CO_2 y etileno y reacciones de desproporción. Por otro lado, también pueden formarse alcanos y 1-alquenos a partir del radical $\text{RCH}_2\text{O}'$, estos hidrocarburos se generan por la pérdida de un grupo cetano del radical seguido de reacciones de desproporción, combinación de productos y pérdida de etileno.

Los dos mecanismos de reacción descritos sólo tienen en cuenta los ácidos grasos saturados de los triglicéridos, pero no los ácidos grasos insaturados. Por ello, un grupo de autores propusieron un mecanismo de reacción alternativo que se presenta en la figura 4. En dicho mecanismo se considera la formación de alcanos, alquenos, alcadienos, aromáticos y ácidos carboxílicos derivados de la descomposición térmica de los grupos insaturados. Generalmente estos mecanismos implican la formación de radicales libres o iones carbonilos [Schwab y col, 1988].

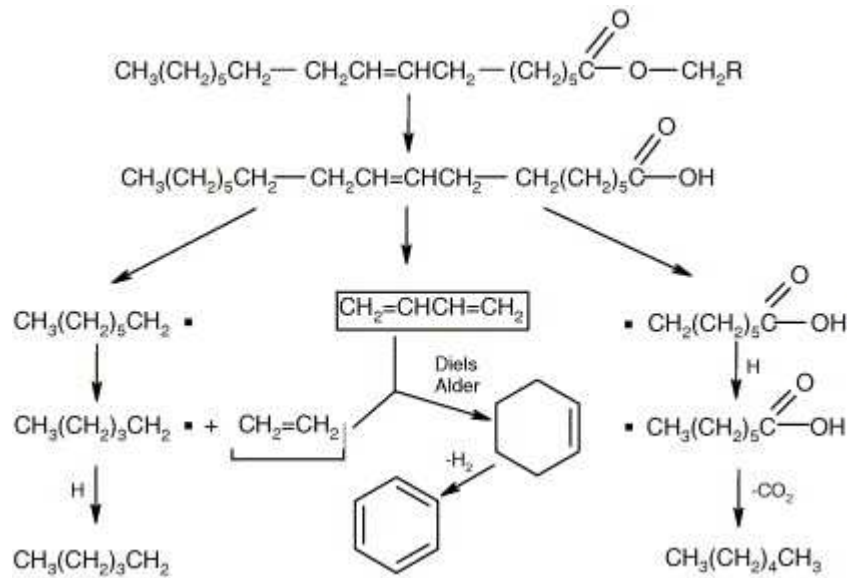


Figura 4. Mecanismo de reacción pirólisis de triglicéridos insaturados [Schwab y col, 1988].

Sin embargo, los aceites vegetales realmente están compuestos por ácidos grasos saturados e insaturados. Debido a esto otros autores estudiaron el craqueo térmico del aceite de cánola en presencia y ausencia de vapor y postularon un esquema de reacción en el que se representaba la descomposición térmica de los compuestos saturados e insaturados [Idem y col, 1996]. El esquema de reacción propuesto (figura 5) es más complejo pero incluye a su vez los mecanismos de reacción descritos anteriormente [Alencar y col, 1983, Chang y Wan, 1947, Kitamura, 1971, Nawar, 1969, Nichols y Holman, 1972 y Schwab y col, 1988]. Este mecanismo de reacción cuenta con la formación de compuestos oxigenados pesados incluyendo cetonas, aldehídos y ésteres, así como CO, CO₂, cadenas lineales de hidrocarburos del rango C₁-C₅, alcoholes, diolefinas, coque, gases, etc.

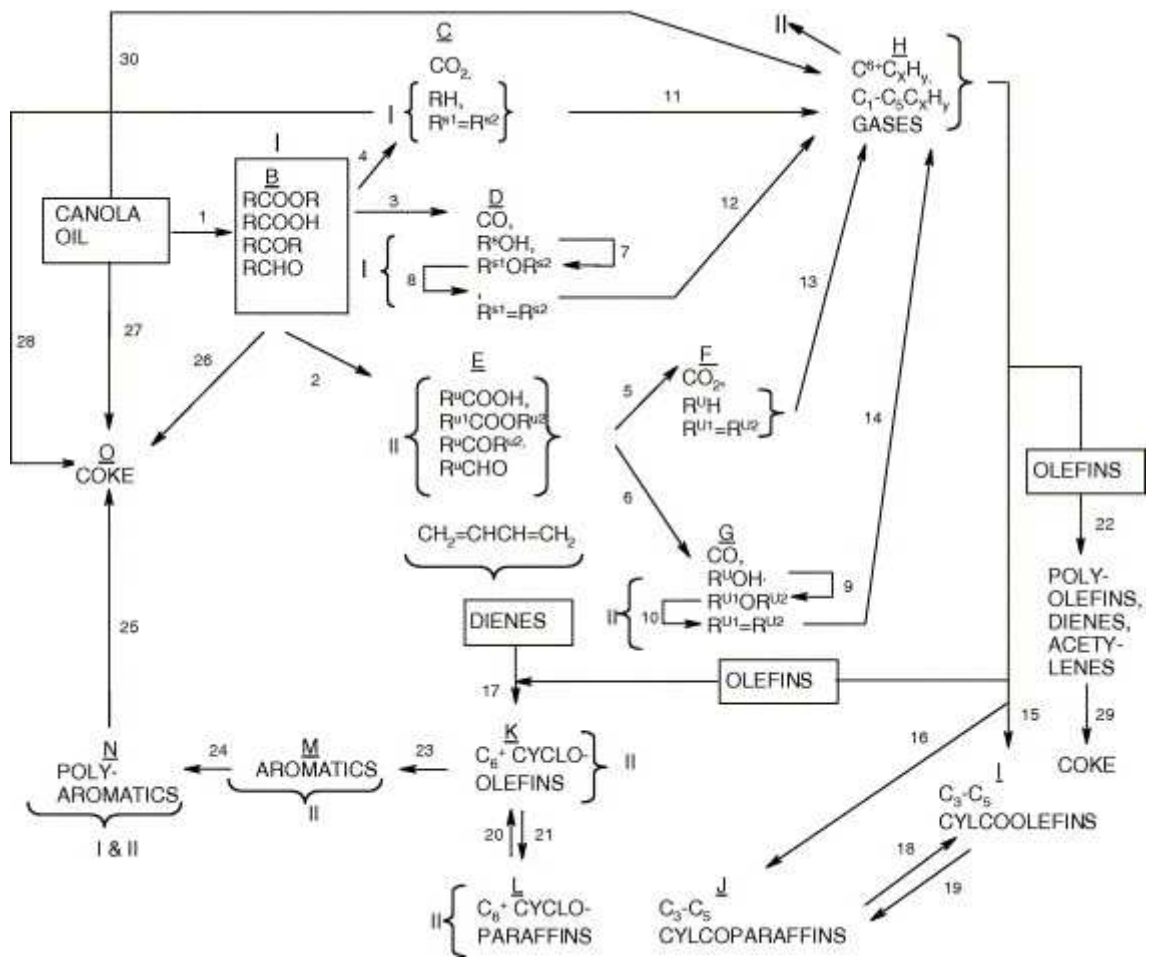


Figura 5. Mecanismo de reacción de pirólisis de ácidos grasos saturados e insaturados. [Idem y col, 1996].

2.4.2 Craqueo catalítico.

Como se ha indicado anteriormente, la degradación térmica de los ácidos grasos para producir hidrocarburos se lleva a cabo a elevadas temperaturas. Por ello, resulta interesante recurrir al uso de catalizadores que permitan reducir el consumo energético, además de proporcionar ciertas ventajas como una mayor selectividad hacia los productos de reacción.

Los materiales zeolíticos se han ido imponiendo en los procesos catalíticos, debido a que poseen un sistema de poros bien definidos que hace que se eviten reacciones secundarias indeseadas y se minimice en la medida de lo posible el fenómeno de desactivación [Sheldon y Van Bekkum, 2001]. Las zeolitas son sólidos cristalinos altamente porosos. Su estructura cristalina está formada por tetraedros que unidos dan lugar a un gran red tridimensional. Esta red está formada por moléculas de AlO_4 y SiO_4 . Gracias a su porosidad son considerados tamices moleculares que dejan pasar moléculas menores que su tamaño de poro. Este tamaño puede ser modificado en función de las moléculas que se deseen craquear o los productos de reacción deseados.

Se llevó a cabo el estudio de craqueo catalítico de diversos aceites vegetales (en especial del aceite de cánola). Se realizaron diversas reacciones con diferentes catalizadores y condiciones de reacción. Estas reacciones fueron llevadas a cabo en microrreactores a temperaturas entre 300-500°C, presión atmosférica y WHSV entre 1,8-3,6 h^{-1} . Los resultados mostraron que se alcanzaban grandes conversiones del aceite vegetal (hasta del 100% en peso), obteniéndose altas concentraciones de compuestos aromáticos en la fase líquida. Demostraron también que la zeolita ZSM-5, era el catalizador más adecuado para los procesos de craqueo de aceites vegetales para conseguir compuestos en el rango de ebullición de las gasolinas [Katilaneni y col., 1995a; Katilaneni y col., 1995b; Katilaneni y col. 1995c].

Por otro lado, los estudios realizados demuestran que además de resultar un catalizador eficaz para convertir aceites vegetales en hidrocarburos comprendidos en el rango de la gasolina, la zeolita ZSM-5 permite obtener rendimientos considerables a productos gaseosos, lo que hace interesante el uso de este catalizador para la obtención de hidrógeno. Para maximizar la producción de la fracción líquida algunos autores han estudiado otro tipo de catalizadores como el material mesoporoso MCM-41, pero este ha resultado tener una menor actividad que la zeolita ZSM-5 [Twaik y col., 2003 A, Twaik y col., 2003B].

- **Mecanismo de reacción**

Con respecto al mecanismo de reacción que tiene lugar en el craqueo catalítico de aceites vegetales, se ha comprobado que inicialmente la descomposición de los triglicéridos suele implicar un craqueo térmico, para dar lugar a compuestos oxigenados pesados como cetonas y aldehídos [Katikaneni y col., 1996]. En la figura 6, se puede observar el esquema de reacción que tiene lugar al producirse el craqueo de aceite de cánola en presencia de un catalizador zeolítico, dónde se indica si las reacciones que tienen lugar son consecuencia de un proceso de craqueo térmico y/o catalítico..

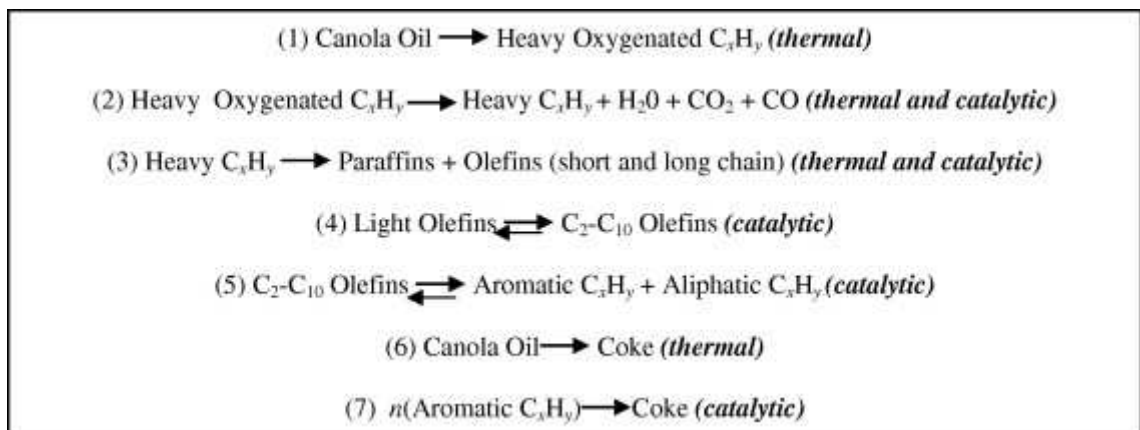


Figura 6. Esquema de reacción del craqueo catalítico del aceite de cánola [Katikaneni y col, 1996].

Como puede observarse, el primer paso implica la degradación térmica del aceite para convertirlo en compuestos oxigenados pesados. Estos compuestos se descomponen posteriormente por la acción de la temperatura y del catalizador para dar lugar a hidrocarburos pesados, agua, y $CO+CO_2$. Posteriormente los hidrocarburos de largas cadenas carbonadas dan lugar a parafinas y olefinas de diversos tamaños. Gracias a la acción del catalizador, las olefinas ligeras, se convierten en olefinas en el rango C_2-C_{10} y posteriormente en compuestos aromáticos y alifáticos. Hay que considerar que el craqueo catalítico del aceite de cánola implicará la formación de coque como consecuencia de la degradación térmica del propio aceite, así como de la descomposición catalítica de los compuestos aromáticos [Katikaneni y col., 1996].

3. OBJETIVOS

El aumento de la demanda energética y los problemas medioambientales han obligado a preparar una transición hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable. El uso del hidrógeno como fuente de energía podría contribuir a ello.

Una de las fuentes de producción de hidrógeno son los aceites vegetales, los cuales pueden ser craqueados en presencia de un catalizador para dar lugar a hidrógeno y otros hidrocarburos. No obstante, el primer paso para ello, es la descomposición térmica de los triglicéridos que componen el aceite para dar lugar a la formación de compuestos más sencillos. Por ello, como principal objetivo del presente proyecto de investigación se propone estudiar la degradación térmica de aceites vegetales.

Inicialmente el aceite vegetal en el que se centrará el estudio será el aceite de colza, de tal forma que se plantea llevar a cabo las siguientes etapas:

- Determinar si el tratamiento de refino que pueden sufrir los aceites influye en la composición de los diferentes productos obtenidos en la degradación térmica del aceite de colza.
- Determinar el efecto que tiene la temperatura en el proceso de degradación. Para ello, se realizarán reacciones de degradación térmica con temperaturas que oscilarán entre 300 y 375°C, ya que trabajar a temperaturas mucho más elevadas supondría un gran gasto energético.
- Determinar el efecto que tiene el tiempo de reacción en la composición de los productos finales, tanto en los líquidos como en los gaseosos. El objetivo es obtener productos lo más ligeros posibles y minimizar el residuo de aceite.
- Se estudiará como afectan las variables anteriores sobre los productos de reacción con el objeto de determinar la influencia de las mismas sobre la degradación térmica del aceite y considerando a su vez otros factores como son el consumo energético.

Una vez determinadas las condiciones óptimas para la degradación del aceite de colza, trabajaremos con otros aceites vegetales de diferente composición tales como aceite de soja y aceite de palma. De esta forma:

- Se determinará la influencia que tiene la composición de los aceites vegetales en la degradación térmica de los mismos.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se recogen las instalaciones y los procedimientos experimentales empleados para llevar a cabo el presente proyecto, así como, todos los materiales, materias primas y reactivos utilizados en el transcurso de la experimentación.

4.1 SISTEMA DE REACCIÓN

4.1.1 Instalación experimental

La instalación empleada para llevar a cabo los experimentos de craqueo térmico de aceites vegetales es la que se muestra en la Figura 7.

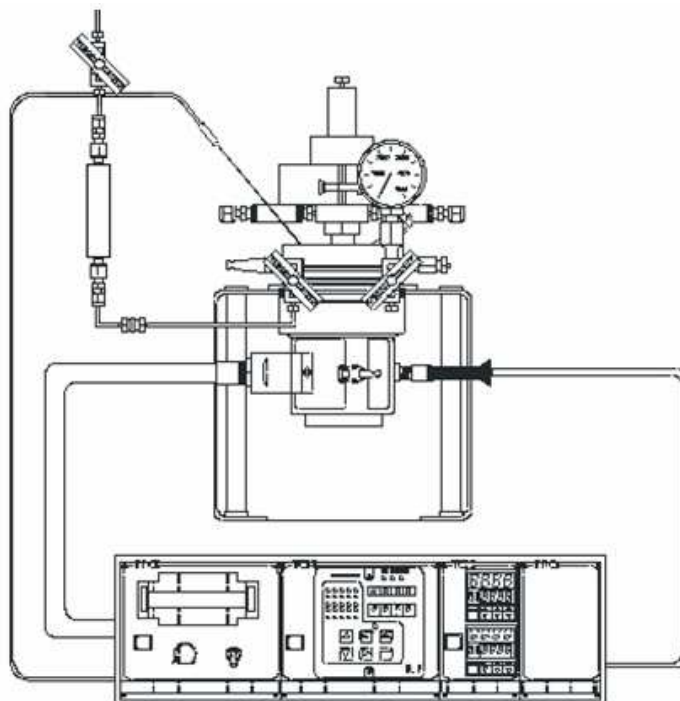


Figura 7. Reactor autoclave

Dicha instalación experimental consta de:

- Reactor
- Sistema de recogida de productos
- Sistema de calefacción y medida de presión

El reactor es un autoclave de acero inoxidable que consta de un vaso en el que se introduce la materia prima. Dispone de un sistema de agitación constituido por una turbina de acero inoxidable que está conectado mediante un eje a un motor. La velocidad de giro es controlada mediante un regulador desde el panel de control de la instalación. El sistema de

calefacción del reactor consiste en una camisa de calefacción eléctrica, compuesta de una resistencia tipo corona conectada a un controlador automático de temperatura en el panel de control de la instalación. Tanto la medida como el control de la temperatura se realizan por medio de un termopar tipo K alojado en una vaina de acero inoxidable, que se encuentra dentro del reactor. El controlador de temperatura digital, IBERFLUID 62-t de acción proporcional, integral y derivativa (PID), permite mantener la temperatura de reacción deseada con variaciones de ± 1 °C. La medida de la presión en el interior del sistema se hace a través de un manómetro conectado a la salida del reactor mediante un tubo de acero. También se dispone de un indicador de presión en el panel de control de la instalación.

4.1.2 Desarrollo de experimentos

Todos los ensayos de degradación térmica de aceites vegetales se llevaron a cabo en el reactor autoclave descrito en el apartado anterior.

Las diferentes reacciones de craqueo térmico de aceites vegetales se han planteado con objeto de estudiar las siguientes variables:

- Tipo de aceite
- Temperatura de reacción
- Tiempo de reacción

El desarrollo de los diferentes experimentos de degradación térmica de los aceites se ha llevado a cabo a través del siguiente procedimiento. Se introducen 30 gramos de aceite vegetal en el vaso del reactor. A continuación se cierra el reactor, se inertiza con nitrógeno, se pone en marcha el sistema de agitación a 500 rpm y se abre la llave del sistema de refrigeración para evitar sobrecalentar el motor. Se fija la temperatura de reacción, se coloca la manta calefactora alrededor del reactor y se inicia el calentamiento. Este se lleva a cabo mediante una rampa de temperatura de 10°C por minuto. Cuando se alcanza dicha temperatura se considera tiempo cero, y a partir de ese momento se tiene en cuenta el tiempo de reacción que será de 1, 3 o 5 horas en función del experimento a realizar.

Una vez finalizado el tiempo de reacción, se retira la manta calefactora y se enfría el reactor, empleando un baño de hielo cuando éste ha alcanzado una temperatura de aproximadamente 200°C. Cuando la temperatura en el interior del reactor es de 40°C aproximadamente, se descomprime el reactor utilizando una trampa de hielo que permite recoger posibles condensados. Los gases se recogen en una bolsa de gases para su posterior análisis mediante cromatografía de gases. La cantidad de gases generada en el interior del reactor se determinará por diferencia de presiones, considerando el valor inicial de presión a 40°C y la presión final a la misma temperatura.

Posteriormente se para la agitación, y se procede a abrir el reactor para poder recoger la fracción líquida que ha quedado en el vaso de acero inoxidable. En cada una de las reacciones llevadas a cabo se han determinado mediante balance másico posibles pérdidas de materia, obteniéndose en todos los casos valores que oscilaban entre 2-5%. Estas pérdidas pueden atribuirse al posible escape de ciertos componentes volátiles al abrir el reactor, así como, a la presencia de cierta proporción de producto líquido de reacción que queda adherido en las paredes del reactor.

Por último se procede a la limpieza del reactor y del resto del equipo.

4.2 MATERIALES

4.2.1 Materias primas

En el presente proyecto se han utilizado tres tipos diferentes de aceites vegetales: Colza (crudo y refinado), soja y palma.

4.2.1.1 Aceite de colza

El aceite de colza pertenece al grupo de aceites ricos en ácido oleíco y se obtiene por presión o extracción de las semillas de las variedades de Brassica napus L. y Brassica rapa L. (Cruciferae) con bajo contenido en ácido cis-docos-13-enoico. La colza se cultiva actualmente en países europeos y en otros países como India, China, América del Norte y Canadá.

Debido al alto contenido en ácido cis-docos-13-enoico que presentaba el aceite de colza que se cultivaba inicialmente, éste resultaba perjudicial para la salud de personas y animales. El aceite que se cultiva actualmente tiene menor contenido en este ácido lo que hizo que se pudiese incluir en la dieta humana.

El aceite crudo se obtiene purificando las semillas trituradas (que poseen un contenido de aceite entre el 30-40%). Estas semillas son sometidas posteriormente a un tratamiento térmico, son descascaradas, acondicionadas, prensadas y/o exprimidas. Este aceite se puede refinar posteriormente.

El aceite de colza tiene diversos usos: aceite de mesa, como estabilizador de grasas, en la producción de margarina y como aditivo del aceite mineral. También actúa como materia prima en la producción de insecticidas, injertos de cera, yesos, como agente engrasador de cuero y es una materia prima para la producción de biodiesel.

4.2.1.2 Aceite de soja

El aceite de soja corresponde al grupo de aceites altamente insaturados y se obtiene por presión o extracción de las habas de soja (semillas de Leguminose *Glycine max. L.*). La haba de soja procede de china y también se estableció en Japón, aunque en un primer momento lo que adquirió importancia fue el Tofu (queso de soja). La soja ha sido el alimento favorito del este de Asia desde la antigüedad por su elevado contenido en grasas y proteínas. A finales del siglo XIX, la haba de soja llegó a América, donde encontró ciertas dificultades debido a que carecían de la bacteria *Rhizobium japonicum* que es específica de suelo asiático, pero posteriormente se impulsó rápidamente, con un cultivo extenso. Actualmente también se cultivan en Canadá, Brasil, este de Asia y la antigua Unión Soviética.

El contenido de aceite en la semilla es de aproximadamente el 18%. Este aceite se recoge después de que la semilla haya sido secada, limpiada, pelada, desmenuzada y tratada térmicamente. El aceite de soja se utiliza sobre todo como aceite de mesa y en la producción de margarina y en confitería. En la industria farmacéutica, el aceite de soja se utiliza como fuente de energía para la nutrición intravenosa. En el sector de productos dietéticos, de alimentos para niños y en el sector alimentario, el aceite se utiliza para aliñar ensaladas y para mayonesas. En las industrias especializadas, el aceite se utiliza para la producción de jabones y como base para pinturas, óleos, linóleo, colores de impresión y resinas alquídicas

4.2.1.3 Aceite de palma

El aceite de palma corresponde al grupo de grasas saturadas. Se obtiene por prensando o tratamiento con vapor de la pulpa del fruto del aceite de palma (*Elaeis guineensis*). Este aceite probablemente se originó en regiones tropicales, en el lado del este de América y en África Occidental. Las áreas principales en las que se cultiva actualmente son: África Occidental, Indonesia, Malasia, Filipinas, Brasil y Colombia.

El aceite de palma se obtiene de la pulpa del fruto, que contiene entre 40-65% de aceite. Esta pulpa no es apta para ser almacenada e implica la esterilización de las bayas, de las que se eliminan las semillas, antes de cocinarlas y prensarlas. El aceite de palma se utiliza en la producción de margarina, industria alimentaria (sopas y condimentos), producción de jabones, velas y grasas lubricantes.

A continuación se muestran las principales características de los diferentes aceites vegetales que se utilizarán en el presente proyecto (tabla 2).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla 2. Características de los aceites vegetales

Características físicas					
	Unidades	Colza Refinado	Colza Crudo	Palma Crudo	Soja Crudo
Densidad a 20°C	g/cm ³	ca 0,917	0,910-0,920	-	0,915-0,925
Indice Refracción 20°C		ca. 1,473	1,470-1,474	-	-
Punto de fusión	°C	-	-	25-35	-
Color		-	-	max. 14	max. 13.0
Características químicas					
Indice de acidez	mg KOH/g	max. 1,0	max. 6,0	max. 16 mg	max. 4,0
Indice de peróxidos	meq O ₂ /kg	max. 15,0	max. 10,0		max. 10,0
Indice de yodo	gl ₂ /100g	-	108-126	50.0 - 65.0	110-140
Indice de saponificación	mg KOH/g	-	180-195	198.0-208.0	185-195
Lecitina	ppm	-	max. 300	-	<ca. 280
Humedad, materia e impurezas volátiles	%	-	max. 0,5 %	-	-
Composición de ácidos grasos					
C 12 : 0 Ácido Láurico	%			max. 3	
C 14 : 0 Ácido Mirístico				max. 2	max. 1
16 : 0 Acido palmítico		2,5-6,0	0.3	25-35	4.0-13,0
18 : 0 Ácido esteárico		max 3,0	max 3	7.0-12.0	2.0 - 5.0
18 : 1 Ácido oléico		50.0 - 67.0	49.0 - 65.0	37.0 - 47.0	17.0 - 30.0
18 : 2 Ácido linoléico		16.0- 30.0	17 - 32	7.0- 13.0	48.0- 58.0
18 : 3 Ácido linolénico			6.0-13.0	max. 2 %	5.0-11.0
20 : 0 Ácido Araquídico			max 3.0		-
20 : 1 Ácido Gadoléico			max 5.0		-
22 : 0 Acido Gadoléico		6.0-14.0	max 1.0		-
20 : 0 Ácido Icosenoico		max 5.0			-
22 : 1 Ácido Erúxico		max 2.0	max 2.0		-
Sonstige				max 2.0	-
Propiedades físicas y químicas					
Área de fusión	°C	< 0	< 0	< 25 - 35°C	-
Punto de ebullición		> 350	> 350	desconocido	-
Punto de inflamación		>300	>300	>350°C	-
Punto de ignición		>300	>300	desconocido	-
Propiedades explosivas		Desconocidas	Desconocidas	Desconocidas	-
Densidad a 20°C	g/cm ³	ca. 0.916-0.923	0.923	ca 0.88-0.93	-
Viscosidad a 20°C		ca.60 mPas	ca.60 mPas	ca.25 mm ² /s	-
Presión de vapor a 20°C	mbar	<1	<1	desconocido	-
Solubilidad en agua		insoluble	insoluble	insoluble	-
Solubilidad en solventes lipofílicos		soluble	soluble		-

4.2.2 Reactivos utilizados en los análisis de los productos de reacción.

- 1,2,3-Tricaproilglicerol: Riqueza 99% (SIGMA).
- N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida (MSTFA): Riqueza > 97% (FLUKA)
- Heptano: Riqueza > 99% (SIGMA).
- Aire sintético. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98% (PRAXAIR).
- Helio. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98% (PRAXAIR).
- Hidrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98% (PRAXAIR).
- Nitrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98% (PRAXAIR).
- Disulfuro de carbono: Purísimo (SCHARLAU)
- 1,2,4-Butanotriol: Riqueza >90% (FLUKA)

4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

4.3.1 Cromatografía de gases

4.3.1.1. Análisis de gases y líquidos de menos de 14 átomos de carbono

Los productos, tanto gaseosos como líquidos, obtenidos en las reacciones de degradación térmica de aceites vegetales se analizaron mediante un cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800 utilizando las siguientes condiciones:

- Volumen de muestra introducida: 1 ml (si se trata de gases) o 1 μ l (en el caso de los líquidos).
- Columna capilar Chrompack CP-SIL PIONA CB de 100 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno.
- Caudal de gas portador: 1,4 ml/min.
- Relación de "split": 1/200.

- Tipo de detector: ionización de llama (FID).
- Temperatura del inyector: 275 °C (para líquidos) y 100°C (para gases)
- Temperatura del detector: 300 °C.

La programación de la temperatura del horno para los líquidos fue la siguiente:

- Temperatura inicial de 36 °C durante 15 minutos.
- Rampa de 1 °C/min hasta 60 °C y 20 minutos a esa temperatura.
- Rampa de 2 °C/min hasta 200 °C.
- Rampa de 5 °C/min hasta 275 °C.
- Tiempo final: 145 min.

La programación de la temperatura del horno para los gases fue la siguiente:

- Temperatura inicial de 36 °C durante 15 minutos.
- Una primera rampa de 1 °C/min hasta 60 °C y 20 minutos a esa temperatura.
- Tiempo final: 44 min.

Los cromatogramas obtenidos se analizaron con el software “Detailed Hydrocarbon Analysis StarDHA v.5” de VARIAN (DHA). Este programa permite la identificación de hasta 187 compuestos individualmente, por comparación de sus tiempos de retención con una librería de compuestos cuya elución ha sido caracterizada en idénticas condiciones. Para cada uno de los componentes se calcula su porcentaje en masa, volumen y molar. Además, todos los datos pueden ser procesados para calcular los porcentajes en peso y molar de parafinas, iso-parafinas, olefinas, oxigenados, naftenos y aromáticos. No obstante, el análisis del producto líquido mediante dicho software sólo permite indentificar aquellos compuestos que posean un número de átomos de carbono igual o inferior a 14.

➤ **Preparación de las muestras líquidas para el análisis**

Para un correcto análisis de las muestras líquidas éstas deben disolverse en disulfuro de carbono en una proporción 1:1.

4.3.1.2. Análisis de compuestos líquidos de más de 14 átomos de carbono

La fracción de compuestos líquidos que presentan más de 14 átomos de carbono se analizó en un cromatógrafo VARIAN 3800, previa dilución de las muestras en disulfuro de carbono y utilizando las siguientes condiciones:

- Volumen de muestra introducida: 0,5 µl.
- Columna semicapilar de 10 m de longitud y 0,5 mm de diámetro interno, con un relleno de sílice y 5 % de polimetilsiloxano.
- Tipo de detector: ionización de llama (FID).
- Temperatura del inyector: 325 °C.
- Temperatura del detector: 325 °C.

La programación de la temperatura del horno fue la siguiente:

- Temperatura inicial de 35°C durante 5 minutos.
- Rampa de temperatura de 4°C/minuto hasta 250°C durante 5 minutos a esa temperatura (un total de 63,75 minutos).
- Rampa de temperatura de 6°C/minuto hasta 325°C durante 30 minutos a esa temperatura.
- Tiempo final: 106,25 minutos

➤ Preparación de las muestras líquidas para el análisis:

Previo a su análisis las muestras líquidas se disuelven en disulfuro de carbono. Para ello se emplea un vial de cromatografía de 2 ml de volumen, en el que se pesan aproximadamente 0,02 gramos de muestra y el resto se ocupa con disulfuro de carbono.

4.3.1.3. Análisis de glicéridos

La fracción líquida que se obtiene tras la degradación térmica de los aceites vegetales puede contener cierta proporción de glicéridos correspondientes a la composición de los aceites que queden sin degradar. Por tanto, también se analizó dicha fracción con objeto de determinar la proporción de aceite sin degradar que quedaba en la misma. Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases modelo VARIAN CP-3900 con las siguientes características:

- Detector de ionización de llama (FID).
- Columna capilar ZEBRON ZB-5HT INFERNO, longitud 15 m, diámetro 0,32 mm, espesor de película (DF) 0,10 mm.

Las condiciones utilizadas para el análisis fueron determinadas a través de la norma UNE-EN 14105:

- Temperatura del inyector : 325 °C
- Temperatura del detector : 360°C
- Caudal de gas por columna : 1 ml/min
- Relación de split: 1:5 (entrada)
- Caudal de aire: 300 ml/min
- Caudal de H₂: 30 ml/min
- Caudal de make-up (referencia para el FID): 25 ml/min

Programa de temperatura del horno:

- Temperatura constante: 50°C durante 1 minuto
- Rampa de temperatura 15°C/min hasta 180°C
- Rampa de temperatura 7°C/min hasta 230°C
- Rampa de temperatura: 100°C/min hasta 370°C
- Temperatura final: 370°C durante 5 minutos
- El tiempo total de análisis es de 35,81 minutos.

Los diferentes glicéridos se han identificado a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras comerciales inyectadas en las condiciones señaladas previamente.

Para cuantificar los productos de reacción se realizó previamente el correspondiente calibrado siguiendo la norma UNE-EN 14105 [Norma Española, 2003]. Para ello, se han empleado los compuestos 1,2,3-Tricaproilglicerol (Tricaprina) y 1,2,4-Butanotriol como patrones internos y el compuesto N-metil-N-trimetilsililfluoracetamida como agente derivatizante que permite obtener los productos de reacción como derivados sililados. Los posibles compuestos presentes en el producto de reacción son triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y glicerina. Por este motivo, se obtuvieron tres rectas de calibrado, una por cada familia de productos. En

el caso de los glicéridos, existen de muy diferentes tipos, y la presencia de uno u otro dependerá de la materia prima empleada. De forma genérica, todos los aceites vegetales presentan elevadas cantidades de glicéridos procedentes del ácido oleico, por lo que el calibrado se hizo en base a los glicéridos de este ácido graso.

➤ **Preparación de las muestras de reacción para el análisis**

Las muestras de reacción para el análisis mediante cromatografía de gases se prepararon utilizando las siguientes cantidades de reactivos:

- 0,1 g aproximados de producto de reacción.
- 100 µl de patrón interno (tricaprina)
- 80 µl de patrón interno (1,2,4-Butanotriol)
- 100 µl de agente derivatizante.
- 8 ml de heptano como disolvente.

En primer lugar se pesan 0,1 g de producto de reacción en un vial de 10 ml, para a continuación añadir 100 µl de tricaprina y 80 µl de 1,2,4-Butanotriol. Seguidamente se añaden 100 µl del agente derivatizante, se cierra el vial y se agita la mezcla enérgicamente durante un minuto. Una vez agitado, se deja reposar la mezcla durante 15 minutos y se añaden 8 ml de heptano. Por último, se introduce el vial en un baño a 40°C durante una hora con el fin de acelerar y completar la reacción de derivatización de la muestra de reacción.

4.3.1.4. Determinación de CO-CO₂

Al realizar una reacción de degradación térmica de aceites vegetales generan compuestos oxigenados entre los cuales pueden incluirse CO y CO₂. De esta forma, la posible formación de CO y CO₂ se determinará mediante un cromatógrafo de gases modelo VARIAN 3800 con las siguientes características:

- Detector de masas: Saturn 2000.
- Columna capilar de 30 m de longitud, 25 mm de diámetro , VF- 5 ms y un espesor de 0.25 µm.
- Temperatura del inyector: 275°C.
- Caudal de gas por la columna: 1ml/min
- Rampa de temperatura de 40°C durante 20 minutos

- Tiempo final: 20 minutos

En los análisis de todas las reacciones llevadas a cabo la proporción de CO+CO₂ obtenida se mantuvo en torno al 0,5-1%, debido a este motivo no se ha considerado de interés incluir dichos compuestos en la distribución de productos de reacción.

4.3.2 Análisis Karl Fischer

Para determinar el contenido de agua presente en los productos líquidos de reacción se realizó una valoración mediante la técnica Karl Fischer. El principio fundamental de esta técnica se basa en la reacción de Bunsen entre el yodo y el dióxido de azufre en un medio acuoso. Karl Fischer descubrió que esta reacción podría ser modificada para utilizarse en la determinación de agua en un sistema no acuoso conteniendo un exceso de dióxido de azufre. Para ello, se empleó un valorador volumétrico Karl Fischer modelo Mettler Toledo DL 31.

En todos los casos, el porcentaje en agua de las diferentes muestras estaba por debajo del 1%, debido a esto no se ha incluido la presencia de agua en la distribución de productos de reacción.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en las reacciones de craqueo térmico de los diferentes aceites vegetales utilizados. Como se ha indicado anteriormente, los objetivos del presente proyecto de investigación implicaban el estudio de los siguientes parámetros:

- Influencia del tratamiento previo del aceite.
- Tiempo de reacción.
- Temperatura de reacción.
- El tipo de aceite vegetal.

Por ello, la presentación de resultados, así como, la discusión de los mismos se realizará siguiendo dicho esquema.

5.1 CRAQUEO TÉRMICO DE ACEITE DE COLZA

El aceite de colza pertenece al grupo de aceites ricos en ácido oleíco. En este caso se ha considerado como el caso base sobre el cual se van a estudiar tres variables: influencia del tratamiento previo del aceite, temperatura y tiempo de reacción.

Posteriormente, se compararán los resultados obtenidos con este aceite con los que presenten otros dos tipos de aceites vegetales, como son el aceite de palma y el de soja. De este modo, se podrán estudiar las diferencias obtenidas en función del tipo de ácidos grasos que contenga cada aceite.

5.1.1 Influencia del tratamiento previo del aceite

Para estudiar la influencia del tratamiento previo del aceite, se han fijado como condiciones de reacción una temperatura de 375 °C y un tiempo de 1 hora, para comparar los resultados y poder definir si se utilizarán en las posteriores reacciones aceites refinados o crudos en función de que sea más efectivo y rentable.

Las propiedades físicas del aceite crudo y refinado son las mismas, mientras que sí poseerán diferentes propiedades químicas, ya que, en el aceite refinado se reduce el índice de acidez, el índice de yodo y de saponificación. Uno de los métodos más habituales que suele emplearse en el tratamiento de refinado del aceite es el alcalino, que comprende normalmente de las siguientes etapas que se enumeran a continuación [FAO, 1997]:

- Desgomado con agua para eliminar los fosfolípidos fácilmente hidratables y los metales.

- Adición de pequeñas cantidades de ácido fosfórico o cítrico para convertir los restantes fosfolípidos no hidratables (sales de Ca, Mg) en fosfolípidos hidratables.
- Neutralización de los ácidos grasos libres con un ligero exceso de solución de hidróxido sódico, seguida de la eliminación por lavado de los jabones y de los fosfolípidos hidratados.
- Blanqueo con tierras minerales naturales o activadas con ácido para adsorber los compuestos coloreados y para descomponer los hidroperóxidos.
- Desodorización para eliminar los compuestos volátiles, principalmente aldehídos y cetonas, con bajos umbrales de detección por el gusto y el olfato. La desodorización es fundamentalmente un proceso de destilación con vapor que se lleva a cabo a bajas presiones (2-6 mbares) y elevadas temperaturas (180-220 °C).

En la tabla 3 se muestra la distribución obtenida a los diferentes productos: gas, fracción líquida (contiene compuestos en el rango de C₄ - C₁₈) y la fracción de residuo de aceite que queda tras la degradación. De estos resultados se puede extraer que la conversión en ambos casos es muy similar.

Tabla 3. Conversión y distribución de productos obtenidos.

Condiciones Reacción	Muestra	Productos obtenidos (%)			Conversión (%)
		Gases	Líquidos	Residuo Aceite	
1 hora y 375°C	Crudo	2,01	51,69	46,30	53,70
	Refinado	2,57	55,85	41,57	58,42

En la tabla 4, se puede observar que tras el proceso de craqueo térmico que sufre el aceite de colza refinado, la cantidad de glicéridos sin degradar que está presente en la fracción de residuo de aceite es prácticamente insignificante ya que es menor del 1%. El aceite de colza crudo también tiene una alta conversión de estos productos a otros más sencillos, habiéndose degradado el 97% de los glicéridos.

Los datos obtenidos son coincidentes con los ofrecidos en la tabla 3, ya que para el aceite de colza se obtiene una menor conversión del aceite y también una menor degradación de los glicéridos. Cuanto menor es la fracción de residuo de aceite, menor es también el contenido en glicéridos de ésta.

El aceite refinado y crudo, se comportan de forma similar ante la degradación, aunque es el aceite refinado con el que se obtiene una mayor conversión y transformación de los glicéridos a

compuestos más sencillos. No obstante, al no ser las diferencias muy acusadas, resultará más económico trabajar con el aceite crudo.

Tabla 4. Distribución de glicéridos de las reacciones de aceite de colza crudo y refinado. Tiempo de reacción 1 hora y temperatura 375°C.

%	Aceite refinado	Aceite crudo
Monoglicéridos	0,289	1,965
Diglicéridos	0,078	0,234
Triglicéridos	0,060	0,069
Total	0,427	2,269

La figura 8 (a) muestra la distribución de compuestos gaseosos que se obtienen cuando sometemos a ambos aceites de colza, crudo y refinado, a las mismas condiciones de reacción (1 hora y 375°C). Podemos apreciar que los compuestos que se obtienen fundamentalmente son parafinas seguidas por olefinas. La proporción de compuestos parafínicos es mayor cuando se utiliza aceite crudo.

La distribución de compuestos líquidos para estas reacciones se muestra en la figura 9. En ella se integra la distribución de compuestos líquidos obtenida mediante el análisis de los compuestos líquidos de menos de 14 átomos de carbono, así como, los resultados de los análisis de los compuestos de más de 14 átomos de carbono.

Se puede apreciar que la distribución de los compuestos líquidos, así como la fracción de residuo de aceite es muy similar en ambos casos. No obstante, en el aceite crudo se maximiza la formación de compuestos C₁₃, mientras que en refinado se incrementan las fracciones C₁₄ y C₁₅.

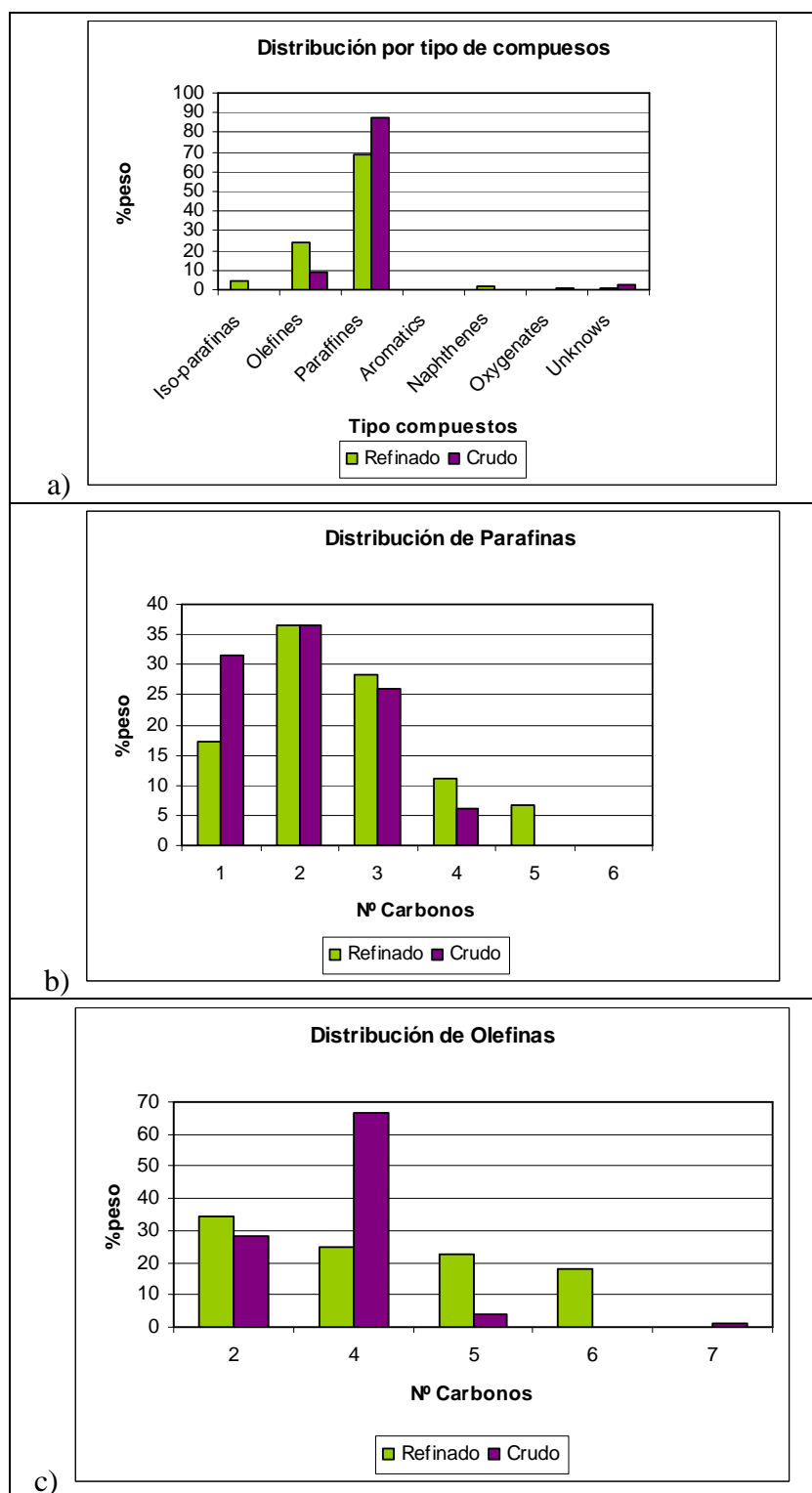


Figura 8. Distribución de compuestos gaseosos obtenidos en las reacciones de aceite de colza crudo y refinado (1 hora, 375°C). (a) Distribución de compuestos por grupos, (b) Distribución de parafinas por átomos de carbono y (c) Distribución de olefinas por átomos de carbonos.

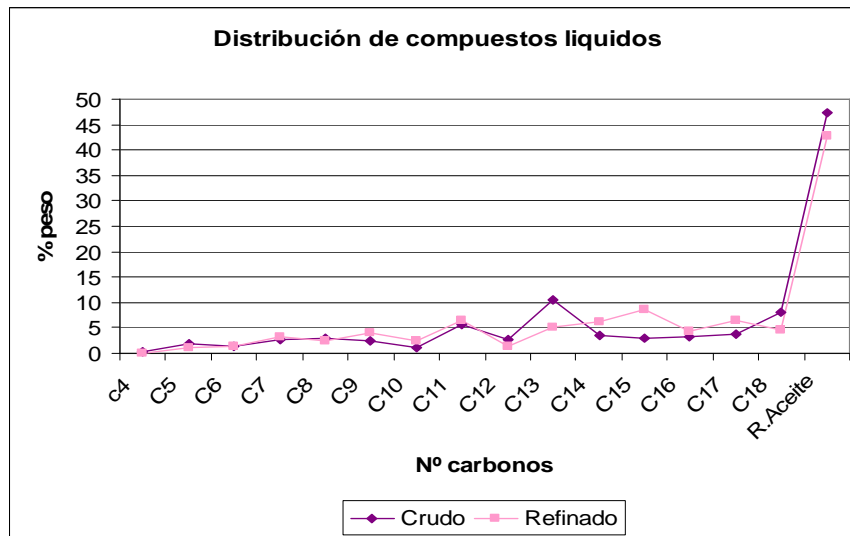


Figura 9. Distribución de compuestos líquidos obtenidos en las reacciones de aceite de colza crudo y refinado. Tiempo de reacción 1 hora, temperatura 375°C.

A la vista de los resultados, se consideró más adecuado utilizar en el resto de etapas del proyecto aceite de colza crudo por las siguientes razones:

- Resulta más económico, ya que si se trabaja con aceite refinado, éste ha sido sometido a una serie de operaciones de refino que encarece el aceite.
- La conversión del aceite de colza refinado es algo mayor que la del aceite crudo, pero esta diferencia no es muy significativa, ya que es de un 5% aproximadamente.
- A pesar de tener una distribución de líquidos en el rango de C₄-C₁₈ muy semejante, con el aceite de colza, se incrementa la formación de fracción C₁₃, que es más ligera que las cadenas hidrocarbonadas de 14 y 15 átomos de carbono que se maximizan al utilizar aceite refinado.
- La fracción de residuo de aceite en ambos casos es muy similar, con valores entorno al 40-45%. Este residuo, en ambos casos, tiene una baja composición en glicéridos lo que implica que se ha generado una elevada descomposición de estos glicéridos a otros ácidos grasos más sencillos. Esta descomposición es algo mayor en el caso del aceite de colza refinado, pero la diferencia no es muy acusada.

5.1.2 Influencia del tiempo de reacción

En este apartado se mostrarán los resultados correspondientes al estudio de la influencia del tiempo de reacción en la degradación térmica del aceite de colza. Los diferentes tiempos de reacción empleados fueron 1, 3 y 5 horas. Dichas reacciones se han llevado a cabo utilizando en este caso aceite de colza crudo a una temperatura de 375°C.

Como puede observarse en la tabla 5, la conversión del aceite aumenta conforme lo hace el tiempo de reacción. Para un tiempo de reacción de 1 hora, la conversión es del 53,7%, para 3 horas es de 91,2% y para 5 horas es de 97,68%.

Tabla 5. Conversión y distribución de productos obtenidos en función del tiempo de reacción.

Tiempo (h)	Productos obtenidos (%)			Conversión
	Gas	Líquido (C ₄ -C ₁₈)	Residuo Aceite	
1	2,01	51,69	46,29	53,7
3	5,46	85,74	8,79	91,2
5	7,6	90,08	2,33	97,68

En la tabla 6, se representa el contenido en glicéridos presente en las fracciones de residuo de aceite. Se puede observar que la degradación de los glicéridos es mayor a medida que se aumenta el tiempo de reacción. Cuanto menor es la fracción de residuo de aceite, menor es también el contenido en glicéridos de éstas.

Tabla 6. Contenido en glicéridos de la fracción de residuo de aceite.

Tipo glicérido (%)	1 Hora	3 Horas	5 Horas
Monoglicéridos	1,965	0,166	0,029
Diglicéridos	0,234	0,024	0,020
Triglicéridos	0,069	0,015	0,027
Total	2,269	0,206	0,076

La distribución de compuestos gaseosos obtenida se puede observar en la figura 10 (a). Los compuestos mayoritarios en las tres reacciones son las parafinas (entorno a un 80%) seguido de las olefinas (aproximadamente 10%). Esto es interesante para la producción de hidrógeno ya que las parafinas tienen una mayor relación H/C.

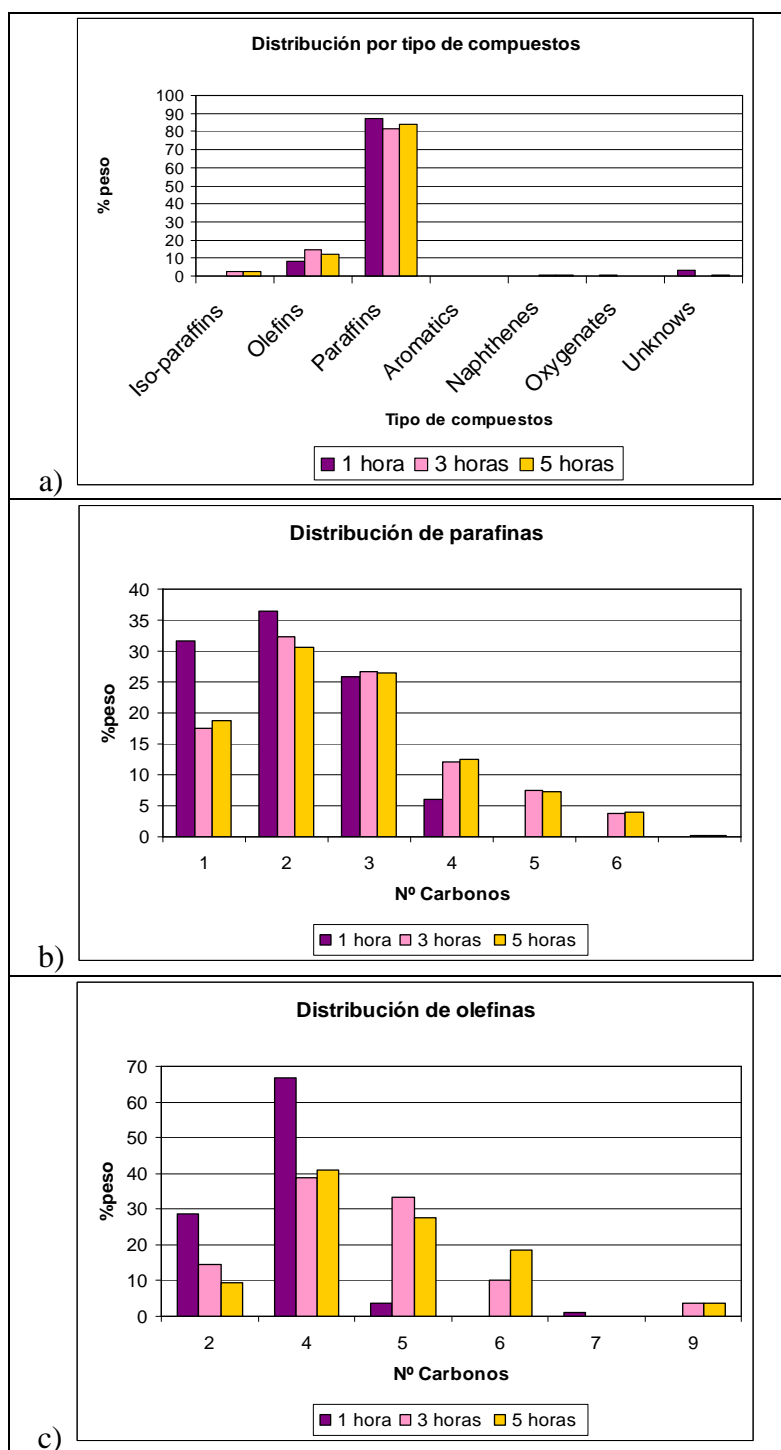


Figura 10. Distribución de compuestos gaseosos obtenida en las reacciones de aceite de colza crudo a una temperatura de 375°C y diferentes tiempos de reacción. (a) Distribución de compuestos por grupos, (b) Distribución de parafinas por átomos de carbono y (c) Distribución de olefinas por átomos de carbonos.

En las figuras 10 (b) y (c), se aprecia que un aumento del tiempo de reacción conlleva la aparición de parafinas y olefinas de mayor cadena hidrocarbonada. Esto puede ser debido a que se trabaja en un sistema cerrado, por tanto un incremento del tiempo de reacción puede dar lugar a reacciones de polimerización.

La distribución de la fracción líquida obtenida en las reacciones de degradación de aceite de colza crudo a 375°C y tiempos de reacción de 1, 3 y 5 horas se muestra en la figura 11. En dicha figura puede apreciarse que en la reacción de 1 hora la fracción de residuo de aceite es muy elevada, mientras que al aumentar el tiempo de reacción se reduce considerablemente. Por otro lado, la distribución de compuestos líquidos correspondiente a las reacciones de 3 y 5 horas, es muy similar, observándose un incremento en la formación de compuestos en el rango de C₄-C₁₈ y maximizándose especialmente la generación de C₁₄, C₁₅ y C₁₆, frente a un notable descenso en la fracción de residuo de aceite con respecto a los resultados obtenidos para la reacción de 1 hora.

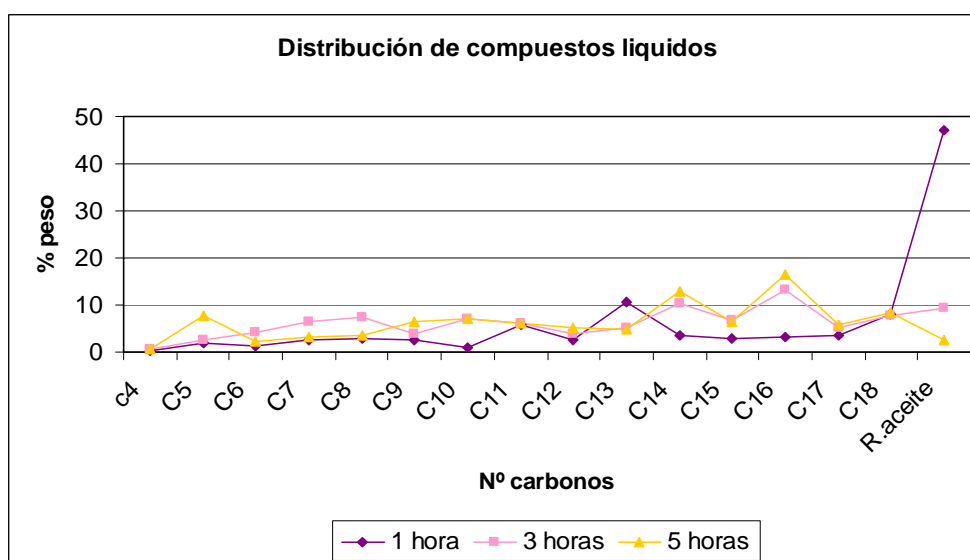


Figura 11. Distribución de líquidos para las reacciones de 1, 3 y 5 horas a 375°C

A la vista de estos resultados, se puede concluir que:

- El incremento del tiempo de reacción favorece la degradación del aceite, obteniéndose una conversión cercana al 100% para un tiempo de 5 horas.
- La tendencia en los compuestos parafínicos y olefínicos con respecto al tiempo de reacción es que un incremento del mismo favorece la formación de compuestos más pesados apareciendo fracciones C₅ y C₆, como consecuencia

de las reacciones de oligomerización que se produce entre olefinas ligeras al trabajar en un sistema cerrado.

- Se aprecia que la proporción de líquidos en el rango de C₄-C₁₈, es superior en las reacciones de 3 y 5 horas, frente a la de 1 hora. Esto implica que disminuye la fracción de residuo de aceite considerablemente, así como la proporción de glicéridos que queda sin degradar.

5.1.3 Influencia de la temperatura de reacción

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la temperatura de reacción sobre la degradación térmica del aceite de colza. En este caso se utilizaron cuatro temperaturas diferentes, 300, 325, 350 y 375°C, mientras que el tiempo de reacción se fijó en 1 hora. La elección del tiempo de reacción para estudiar la influencia de la temperatura se realizó considerando los resultados mostrados en el apartado anterior. De esta forma, tal y como se ha indicado previamente, al incrementar el tiempo de reacción por encima de 1 hora se reduce considerablemente el residuo de aceite obtenido, por lo que podría resultar difícil determinar la influencia de la temperatura en dicha variable. Por ello, se fijó dicho tiempo en 1 hora con objeto de poder apreciar claramente la influencia de la temperatura sobre la proporción de residuo de aceite obtenido.

En la tabla 7, se puede apreciar el balance de masa obtenido en las reacciones de degradación de aceite de colza realizadas a diferente temperatura. Se aprecia que, como era de esperar, un descenso de la temperatura da lugar a conversiones muy bajas. A temperaturas menores de 350°C (temperatura de ebullición del aceite de colza) esta conversión está cercana al 20%, obteniéndose fracciones de residuo de aceite muy elevadas.

Tabla 7. Conversión y distribución de productos obtenidos en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Productos obtenidos (%)			Conversión
	Gas	Líquido (C ₄ -C ₁₈)	Residuo Aceite	
375	2,01	51,69	46,3	53,7
350	0,89	41,93	57,18	42,82
325	0,35	23,12	76,53	23,47
300	0,23	20,68	79,09	20,91

En la tabla 8, se muestra el contenido en glicéridos presentes en la fracción líquida de las reacciones llevadas a cabo a diferente temperatura. Conforme disminuye la temperatura de reacción aumenta considerablemente el contenido en glicéridos, sobrepasando el 100%

cuando la temperatura de reacción es de 300°C. Esto se debe a que el contenido de glicéridos es tan elevado que queda fuera del rango de calibración, por tanto, dicho dato se atribuirá a un error experimental y se considerará que el 100% del residuo de aceite está constituido prácticamente por triglicéridos, conteniendo también pequeñas cantidades de mono y diglicéridos. A partir de los datos mostrados en esta tabla puede concluirse que la degradación del aceite cuando lo sometemos a una temperatura de reacción de 325 y 300°C es muy pequeña, ya que prácticamente no se produce degradación de los triglicéridos a ácidos grasos más sencillos y la fracción de residuo de aceite es muy elevada.

Tabla 8 . Contenido en glicéridos de la fracción de residuo de aceite.

Tipo glicérido (%)	375°C	350°C	325°C	300°C
Monoglicéridos	1,965	1,085	0,158	0,103
Diglicéridos	0,234	0,503	1,646	3,063
Triglicéridos	0,069	6,189	92,069	121,199
Total	2,269	7,777	93,872	124,366

La figura 12 muestra la distribución de compuestos de la fracción gaseosa obtenida en función de la temperatura de reacción. En este caso puede apreciarse que se incrementa la producción de isoparafinas conforme disminuye la temperatura de reacción, lo cual implica que se favorecen las reacciones de isomerización (figura 12 (a)). No obstante, el compuesto mayoritario de estas reacciones sigue siendo las parafinas, especialmente en la reacción realizada a 375 °C. Las olefinas son de nuevo el segundo compuesto mayoritario, de tal forma que en este caso se aprecia un ligero incremento de las mismas al reducir la temperatura de reacción. Por último, es importante destacar que en la reacción a 300°C se observa un incremento en la formación de compuestos oxigenados no visto hasta el momento, ya que la proporción de estos asciende a un 6%.

La distribución de compuestos de la fracción líquida en función de la temperatura de reacción se puede apreciar en la figura 13. Se puede observar que un aumento de la temperatura implica una menor conversión del aceite quedando una elevada proporción de residuo sin degradar. En las reacciones llevadas a cabo a 325 y 300°C se generan bajas proporciones de compuestos en el rango de C₄ a C₁₈. Cuando se incrementa la temperatura a 350°C, se observa que se obtiene aproximadamente un 10% de fracción C₁₃ y para la llevada a cabo a 375°C se maximiza la generación de fracción C₇. Esto indica que para temperaturas mayores de 350°C (temperatura de ebullición del aceite) existe degradación de los compuestos más pesados para dar lugar a cadenas hidrocarbonadas más sencillas.

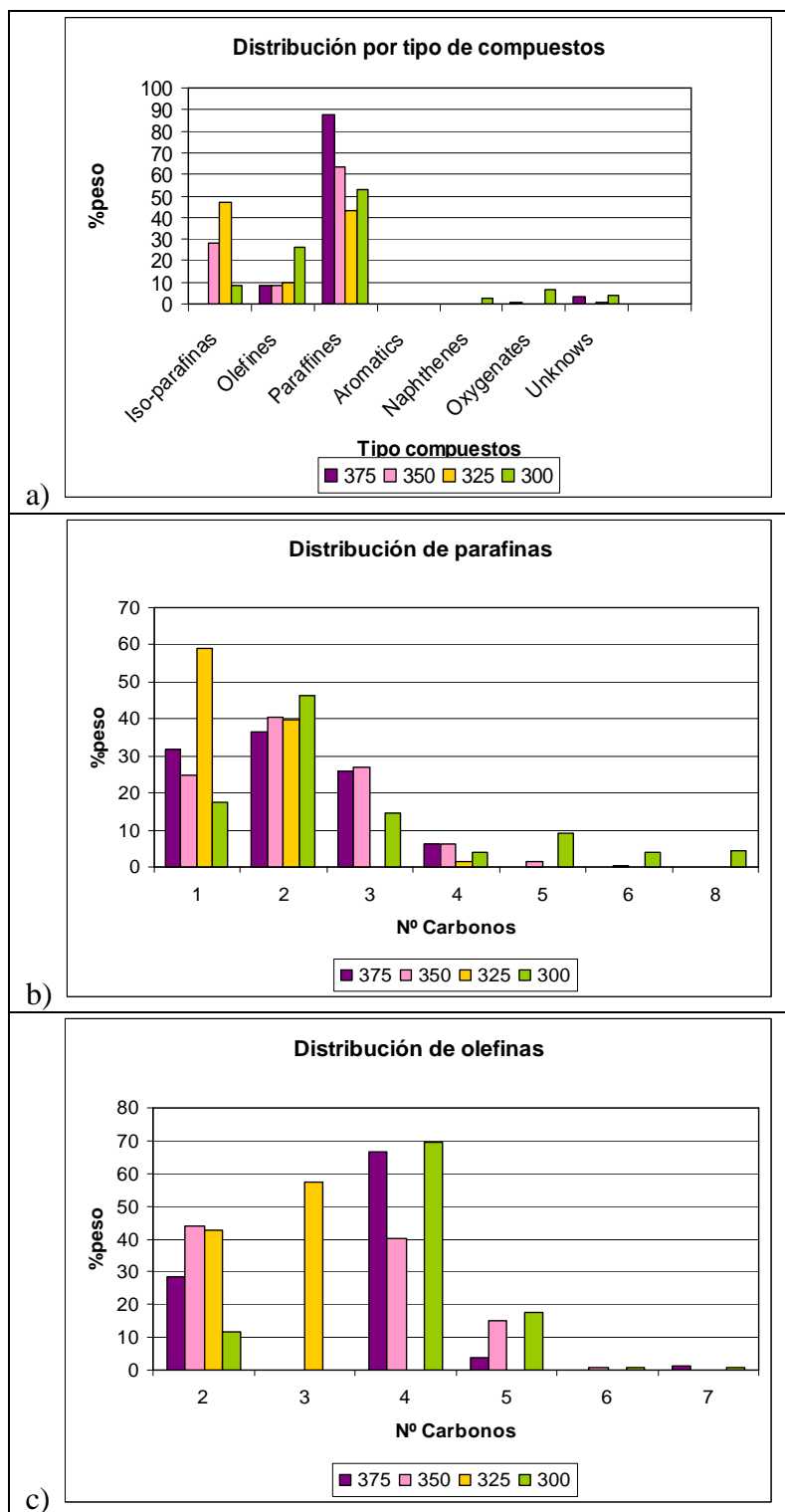


Figura 12. Distribución de compuestos gaseosos obtenida en función de la temperatura de reacción y tiempo de reacción 1 hora. (a) Distribución de compuestos por grupos, (b) Distribución de parafinas por átomos de carbono y (c) Distribución de olefinas por átomos de carbonos.

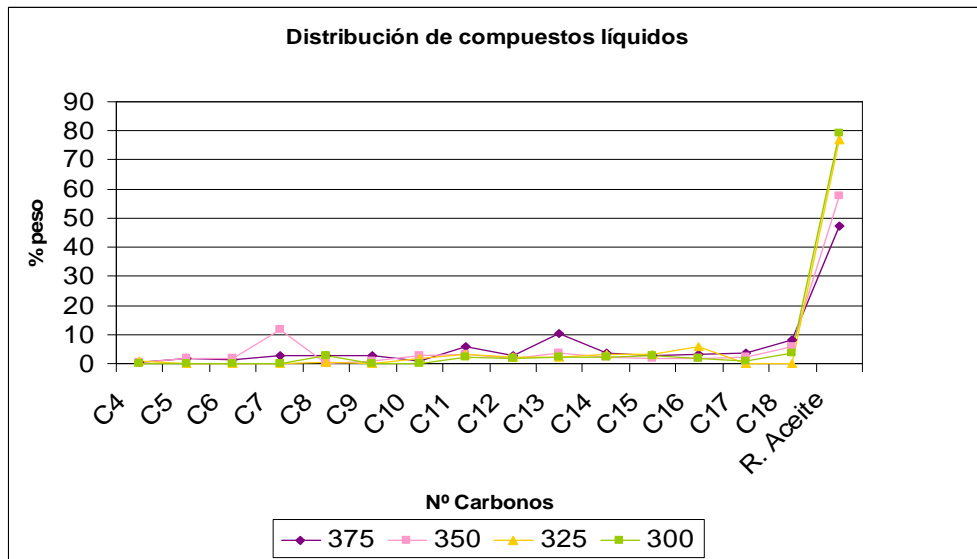


Figura 13. Distribución de líquidos

Respecto a la influencia de la temperatura de reacción en la degradación del aceite de colza, se extraen las siguientes conclusiones:

- La proporción de parafinas es mayor cuando se trabaja a una temperatura de 375°C. Cuando se disminuye la temperatura se favorecen otros compuestos como olefinas e iso-parafinas.
- La conversión del aceite se reduce drásticamente cuando disminuye la temperatura. Para una temperatura de 375°C la conversión es del 53.7% mientras que para una reacción llevada a cabo a 300°C disminuye hasta un 21%. Este hecho fue estudiado por Idem y colaboradores en 1996 como se ha visto en el apartado de introducción.
- Para temperaturas menores de 350°C (temperatura de ebullición del aceite de colza) la degradación de los glicéridos a otros compuestos más sencillos es muy pequeña. La fracción de residuo de aceite está constituida prácticamente por triglicéridos y pequeñas proporciones de mono y diglicéridos.

5.2 CRAQUEO TÉRMICO DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en la degradación de diferentes aceites vegetales. En concreto, los aceites vegetales empleados han sido: colza, palma y soja. Como se ha indicado en el apartado de metodología experimental, dichos aceites presentan diferente composición, de tal forma que el aceite de colza es un aceite rico en ácidos monoinsaturados, el de palma rico en ácidos grasos insaturados, mientras que el de soja lo es en saturados.

El estudio realizado con los diferentes aceites vegetales implica determinar la influencia del tiempo de reacción y la temperatura en la degradación de los mismos. La influencia del tiempo de reacción se ha realizado a una temperatura de 375°C, ya que, como se ha comprobado con el aceite de colza, a menores temperaturas la degradación es prácticamente nula. Por otro lado, para estudiar la influencia de la temperatura se fijó un tiempo de reacción de 1 hora, para poder determinar como afectaba esta variable a la fracción de residuo de aceite.

5.2.1 Influencia del tiempo de reacción

La tabla 9, muestra los rendimientos que se obtienen a los diferentes productos de reacción en función del tiempo. Se aprecia que cuando las reacciones son llevadas a cabo a un tiempo de reacción de 1 hora, el aceite que menor conversión tiene es el aceite de colza, seguido por el de soja y es el de palma el que tiene una mayor conversión (cerca del 90%).

Cuando se incrementa el tiempo de reacción a tres horas, se puede observar que aumenta la conversión del aceite independientemente de su composición. Este aumento es más acusado en el caso de utilizar aceite de colza, ya que se incrementa la conversión en un 39%.

Para un tiempo de reacción de cinco horas, es el aceite de colza el que presenta mayor conversión dentro de los tres tipos de aceite. Pero para los tres la conversión es alta, mayor del 90%.

A la vista de estos resultados se podría decir que el aceite de colza requiere de mayores tiempos de reacción para lograr conversiones semejantes a las del aceite de palma y soja. Esto es debido a que los ácidos grasos que componen este aceite serán más difíciles de degradar (está prácticamente compuesto por ácido oléico). En el caso del aceite de soja está compuesto por ácidos grasos insaturados, por tanto es más fácil de descomponer ya que los dobles enlaces requieren menor energía para su ruptura que los enlaces sencillos. El aceite de palma tiene un menor contenido en ácido oleico (C_{18}) que el de colza, y tiene una gran proporción de ácido palmítico (que contiene 16 átomos de carbono), esto puede hacer que su degradación sea más sencilla.

Tabla 9. Conversión y distribución de productos en función del tiempo y tipo de aceite.

Tiempo reacción	Muestra	Productos obtenidos (%)			Conversión (%)
		Gases	Líquidos (C ₄ -C ₁₈)	Residuo Aceite	
1 hora	Palma	3,05	86,63	10,31	89,69
	Colza	2,01	51,69	46,30	53,70
	Soja	3,06	82,65	14,29	85,71
Tiempo reacción	Muestra	Productos obtenidos (%)			Conversión (%)
		Gases	Líquidos (C ₄ -C ₁₈)	Residuo Aceite	
3 horas	Palma	6,80	83,28	9,91	90,09
	Colza	5,46	87,64	10,35	93,10
	Soja	6,77	89,25	7,70	96,01
Tiempo reacción	Muestra	Productos obtenidos (%)			Conversión (%)
		Gases	Líquidos (C ₄ -C ₁₈)	Residuo Aceite	
5 horas	Palma	8,31	83,80	7,89	92,11
	Colza	7,60	90,08	2,33	97,67
	Soja	7,58	88,74	3,68	96,32

En la tabla 10, se muestra el contenido en glicéridos de las diferentes fracciones de residuo de aceite. Para un tiempo de reacción de 1 hora, se aprecia que es el aceite de palma (que es el que presenta una mayor conversión) el que tiene menor contenido de glicéridos en la fracción de residuo de aceite. Los contenidos en glicéridos son bajos para los tres tipos de aceites, ya que no llegan a un 3%, esto quiere decir que en una hora de reacción, aunque se tenga un alto porcentaje de residuo de aceite, los glicéridos han sido degradados a compuestos más sencillos.

Cuando se aumenta el tiempo de reacción a 3 horas, se puede observar que la degradación de los glicéridos es muy elevada en los tres tipos de aceites, consiguiéndose contenidos menores del 1%. En 5 horas de reacción, se han degradado prácticamente todos los glicéridos.

Con estos resultados queda constancia de que un incremento del tiempo de reacción favorece la degradación de los compuestos más pesados para dar lugar a elementos más sencillos, aumentando así la conversión del aceite.

Tabla 10. Contenido en glicéridos de las fracciones de residuo de aceite

Contenido en glicéridos %				
Tiempo Reacción	Tipo Glicérido	Palma	Colza	Soja
1 hora	Monoglicéridos	1,007	1,965	2,713
	Diglicéridos	0,026	0,234	0,028
	Triglicéridos	0,000	0,069	0,000
	Total	1,033	2,269	2,741
Tiempo Reacción	Tipo Glicérido	Palma	Colza	Soja
3 horas	Monoglicéridos	0,639	0,166	0,235
	Diglicéridos	0,016	0,024	0,016
	Triglicéridos	0,000	0,015	0,000
	Total	0,655	0,206	0,251
Tiempo Reacción	Tipo Glicérido	Palma	Colza	Soja
5 horas	Monoglicéridos	0,018	0,029	0,015
	Diglicéridos	0,009	0,020	0,007
	Triglicéridos	0,000	0,027	0,000
	Total	0,027	0,076	0,022

En la figura 14 (a), se puede observar la distribución de compuestos de la fracción gaseosa que se obtiene para cada tipo de aceite cuando son sometidos a una temperatura de 375°C y tiempo de reacción de 1 hora. En todos los casos, las parafinas son el compuesto mayoritario (con un rendimiento entre el 75-85%), obteniéndose una mayor proporción cuando se utiliza aceite de colza. Atendiendo a la representación de parafinas y olefinas por átomos de carbono (figuras 14 (b) y (c) respectivamente) se aprecia que en las reacciones con aceite de soja y palma se obtienen compuestos algo más pesados.

La distribución de compuestos gaseosos obtenida para los tres aceites objeto de estudio cuando se someten a un tiempo de reacción de 3 horas a 375°C, se puede apreciar en la figura 15. De nuevo, el compuesto mayoritario son las parafinas, seguidas de las olefinas. La distribución es muy semejante para todos los aceites, siendo algo mayor el rendimiento a parafinas en el caso del aceite de colza.

Así mismo en las figuras 15 (b) y (c) se puede observar que la distribución de parafinas y olefinas por átomos de carbono es muy semejante para los tres tipos de aceites, apareciendo compuestos algo más pesados que en la reacción de 1 hora. Esto puede ser debido a reacciones de oligomerización.

En la figura 16 (a) se muestra la distribución de compuestos de la fracción gaseosa obtenida para un tiempo de reacción de 5 horas, se puede apreciar que cuando se trabaja con aceite de soja disminuye la proporción de parafinas obtenidas incrementándose las olefinas. En este caso también aparecen compuestos parafínicos y olefínicos más pesados.

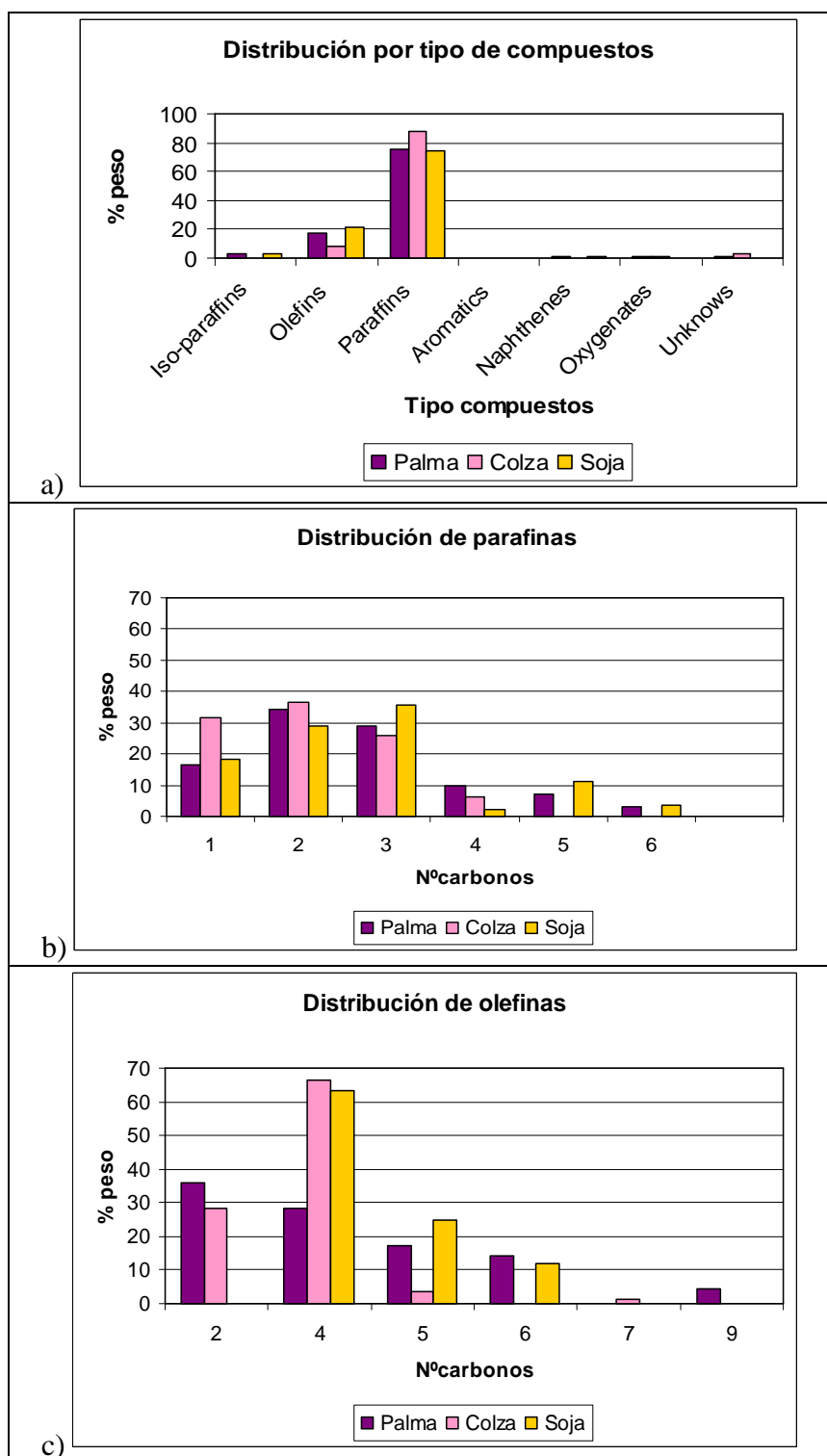


Figura 14. Distribución de compuestos gaseosos (tiempo de reacción 1 hora). (a) Distribución de compuestos por grupos, (b) Distribución de parafinas por átomos de carbono y (c) Distribución de olefinas por átomos de carbono.

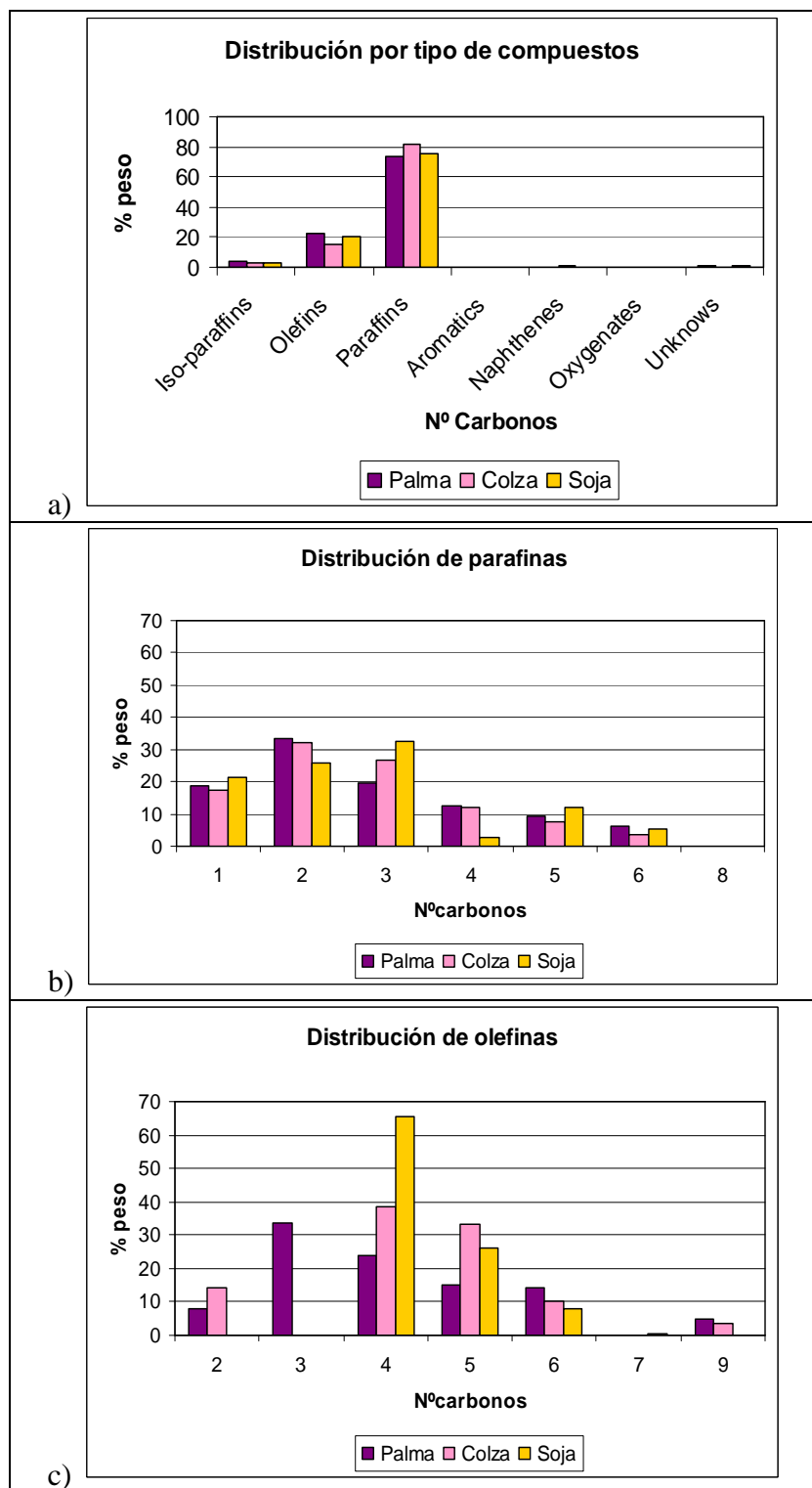


Figura 15. Distribución de compuestos gaseosos (tiempo de reacción 3 horas). (a) Distribución de compuestos por grupos, (b) Distribución de parafinas por átomos de carbono y (c) Distribución de olefinas por átomos de carbonos.

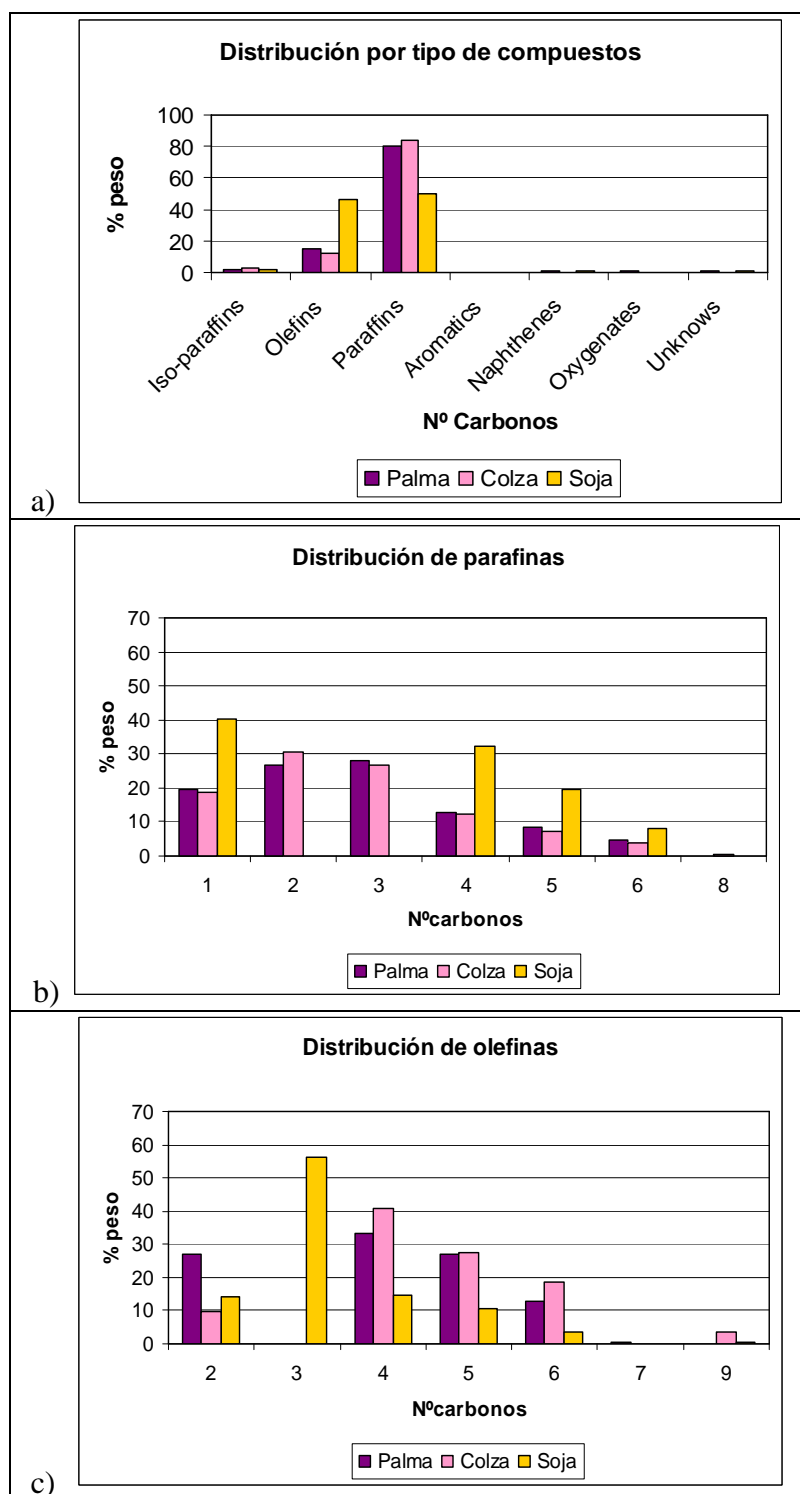


Figura 16. Distribución de compuestos gaseosos (tiempo de reacción 5 horas) (a) Distribución de compuestos por grupos, (b) Distribución de parafinas por átomos de carbono y (c) Distribución de olefinas por átomos de carbonos.

En la figura 17 se representa la distribución de compuestos de la fracción líquida obtenida para el aceite de colza, palma y soja, cuando se les somete a unas condiciones de reacción de 1 hora y 375°C. En ella se puede ver que la fracción de residuo de aceite es mucho mayor para el aceite de colza, que para el de soja y palma. Esto implica que el aceite de palma (saturado) y el de soja (insaturado) responden mejor a la degradación térmica que el aceite de colza (con un alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados).

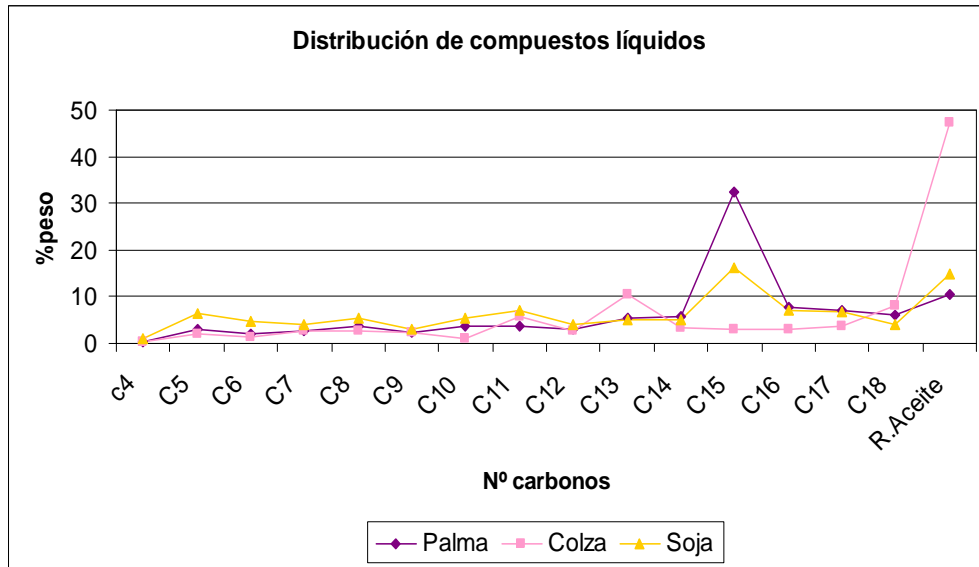


Figura 17. Distribución de compuestos líquidos para las reacciones de aceite de palma, colza y soja. (375°C, 1 hora)

Los aceites de palma y soja, coinciden en que tienen una gran proporción de fracción C₁₅, siéndola mucho mayor en el caso del aceite de palma (32%) que en el de soja (16%). El primero, recordemos que es rico en ácido palmítico formado por una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbonos, por tanto, su degradación térmica puede dar lugar a compuestos de 15 átomos de carbono, ya que se puede perder un átomo de carbono al generarse CO o CO₂.

El aceite de colza presenta una distribución bastante uniforme aunque podemos ver que se incrementa la formación de fracción C₁₃.

La distribución de compuestos de la fracción líquida obtenida en la degradación térmica de los tres tipos de aceites para un tiempo de reacción de tres horas se muestra en la figura 18. Se puede apreciar una distribución mucho menos uniforme con respecto a resultados anteriores. En los tres casos se minimiza el residuo de aceite y se ven incrementadas otras fracciones como C₁₆, C₁₄ y C₁₀ para la colza y C₁₇ y C₁₅ para la soja. El aceite de palma tiene una distribución muy semejante a la obtenida cuando se utilizó un tiempo de reacción de 1 hora, con un elevado contenido en C₁₅. A partir de estos resultados puede concluirse que un

incremento del tiempo de reacción, favorece la descomposición de fracciones más pesadas a más ligeras, para los tres tipos de aceites. Éste hecho se observa especialmente en el aceite de colza, cuya fracción de residuo de aceite disminuye notablemente conforme se ha aumentado el tiempo de reacción.

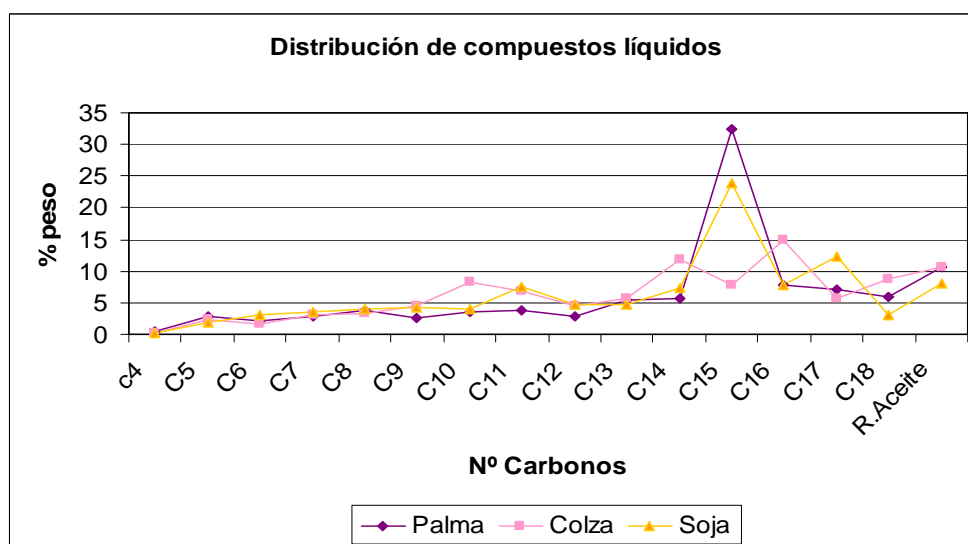


Figura 18. Distribución de compuestos líquidos para la reacción de palma, colza y soja (375°C y 3 horas)

En la figura 19 se muestra la distribución de compuestos de la fracción líquida correspondientes a las reacciones de degradación térmica de los aceites de palma, colza y soja para un tiempo de reacción de 5 horas. Para este tiempo de reacción se consigue maximizar la conversión del aceite, obteniéndose para los tres aceites conversiones superiores al 90%. Como se puede apreciar con el aceite de soja se maximiza la generación de fracciones C₁₇, C₁₅ y C₁₁, mientras que el aceite de colza presenta elevados porcentajes de fracciones C₁₄ y C₁₆. El aceite de palma sigue teniendo un elevado contenido de fracción C₁₅ éste es mayor que el obtenido en la reacción de 3 horas. Esto indica que la descomposición de la fracción de residuo de aceite está dando lugar a esta cadena hidrocarbonada.

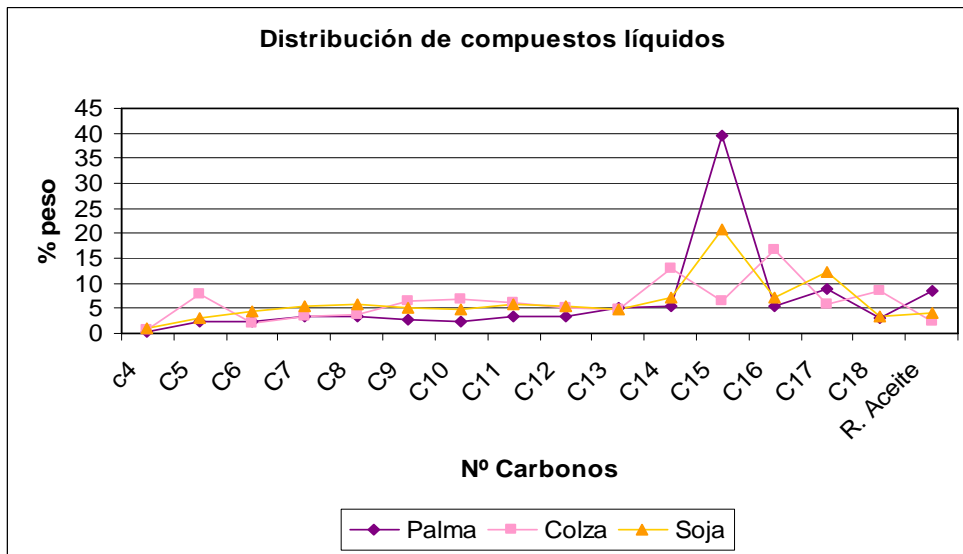


Figura 19. Distribución de compuestos líquidos para las reacciones de palma, colza y soja (375°C y 5 horas).

A la vista de los resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La conversión de los tres aceites se incrementa al hacerlo el tiempo de reacción. Para los aceites de palma y soja se obtienen conversiones cercanas al 90% cuando el tiempo de reacción es de 1 hora, por tanto es en el aceite de colza en el se observa en mayor medida esta tendencia.
- El aceite de colza presenta valores más elevados de producción de parafinas ligeras (las más interesantes para la producción de hidrógeno ya que contienen mayor relación H/C) en comparación con los aceites de soja y palma.
- En cuanto a la distribución de compuestos de la fracción líquida, se observa que un aumento del tiempo de reacción incrementa notablemente la degradación del aceite, favoreciéndose la formación de fracciones más ligeras y disminuyendo la fracción de residuo de aceite. Además, la distribución de compuestos de la fracción líquida del aceite de palma y soja, es muy semejante pues en ambos se incrementa la formación de fracción C₁₅.
- Un incremento en el tiempo de reacción conlleva una disminución del contenido en glicéridos de la fracción de residuo del aceite.

5.2.2 Influencia de la temperatura de reacción

Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura de reacción en la degradación térmica de los aceites de colza, palma y soja se llevaron a cabo reacciones a 375 y 350°C, ya que, anteriormente se había observado con el aceite de colza que temperaturas inferiores a 350°C conducía a la obtención de fracciones de residuo muy elevadas con un alto contenido en glicéridos, lo que implicaba una nula degradación del aceite vegetal. El tiempo de reacción empleado fue de 1 hora, ya que, con este tiempo es con el que se obtiene una mayor fracción de residuo de aceite y una menor degradación de los glicéridos. De esta forma podría verse claramente la influencia de la temperatura de reacción en la distribución de compuestos generada.

Tabla 11. Conversión y distribución de productos en función de la temperatura.

Temperatura Reacción	Muestra	Productos obtenidos			Conversión (%)
		Gases	Líquidos (C ₄ -C ₁₈)	Residuo Aceite	
375°C	Palma	3,05	86,63	10,31	89,69
	Colza	2,01	51,69	46,30	53,70
	Soja	3,06	82,65	14,29	85,71
Temperatura Reacción	Muestra	Productos obtenidos (%)			Conversión (%)
		Gases	Líquidos (C ₄ -C ₁₈)	Residuo Aceite	
350°C	Palma	0,80	45,24	53,97	46,04
	Colza	0,89	41,93	57,18	42,82
	Soja	0,89	52,41	46,71	53,30

Como se puede observar en la tabla 11, la conversión del aceite independientemente de su composición disminuye notablemente conforme lo hace la temperatura. La fracción de residuo de aceite, es bastante elevada para una temperatura de 350°C (temperatura de ebullición de los aceites). El aceite de soja presenta mayor conversión que el aceite de palma y colza cuando se les somete a una temperatura de reacción de 350°C, pero esta conversión no alcanza el 55%.

La conversión del aceite de palma a 375°C es del 89.7% y a 350°C es del 46.04%, por tanto disminuye en un 43.63%, para el aceite de soja disminuye en un 32.41% y para el de colza tan sólo disminuye un 10.88%. A la vista de estos resultados, se puede suponer que el aceite de palma y soja se ven altamente influenciados por la temperatura de reacción, mientras que la conversión del aceite de colza se ve más afectada por el efecto del tiempo, como se ha observado en el apartado anterior.

En la tabla 12, se representa el contenido en glicéridos que queda en las fracciones de residuo de aceite tras la degradación térmica. Se puede apreciar, que la degradación de los glicéridos disminuye bruscamente cuando la temperatura de reacción es de 350°C, este hecho es más evidente en el caso del aceite de palma y soja, como era de esperar en función de los datos obtenidos en la tabla 11. El aceite de colza presenta una degradación de los glicéridos relativamente buena comparada con los aceites de soja y palma a esta temperatura.

El aceite de palma presenta mayor contenido en glicéridos que el aceite de soja, esto indica que dentro de estos dos tipos de aceites, los ácidos grasos saturados presentes en el aceite de soja se van a descomponer antes que los ácidos grasos insaturados que componen el aceite de palma. El contenido en mono y diglicéridos a penas va a variar en función de la temperatura, sin embargo, el de triglicéridos variará mucho. A una temperatura de 375°C los triglicéridos del aceite de soja y palma han sido completamente degradados (0%), mientras que a 350°C se tienen altos contenidos de este glicérido.

Tabla 12. Contenido en glicéridos de las fracciones de residuo de aceite.

Contenido en glicéridos %				
Temperatura Reacción	Tipo Glicérido	Palma	Colza	Soja
375°C	Monoglicéridos	1,007	1,965	2,713
	Diglicéridos	0,026	0,234	0,028
	Triglicéridos	0	0,069	0
	Total	1,033	2,269	2,741
Temperatura Reacción	Tipo Glicérido	Palma	Colza	Soja
350°C	Monoglicéridos	1,634	1,085	3,226
	Diglicéridos	0,536	0,503	1,259
	Triglicéridos	34,48	6,189	18,85
	Total	36,65	7,777	23,335

En la figura 20 puede observarse la distribución de compuestos de la fracción gaseosa obtenida cuando se degradan el aceite de palma, colza y soja, a una temperatura de 350°C y tiempo de reacción 1 hora. Las diferencias con respecto a la reacción llevada a cabo a 375°C, es el incremento en la proporción de olefinas que presentan los aceites de palma y soja, así como la de isoparafinas en el caso del aceite de colza.

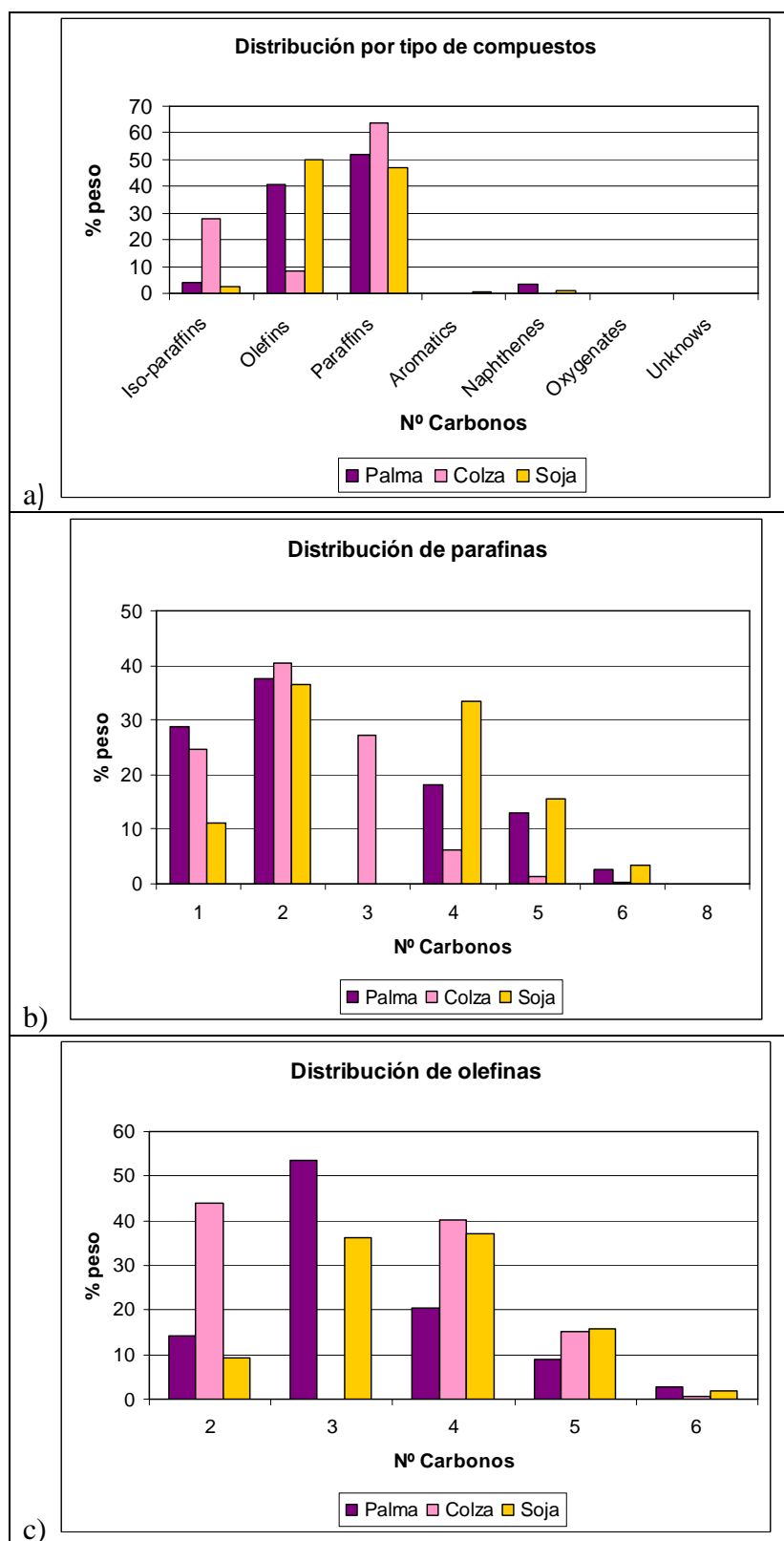


Figura 20. Distribución de compuestos gaseosos (350°C y 1 hora). (a) Distribución de compuestos por grupos, (b) Distribución de parafinas por átomos de carbono y (c) Distribución de olefinas por átomos de carbono.

En la figura 21 puede observarse la distribución completa de compuestos de la fracción líquida para los tres tipos de aceites. Ésta es muy semejante en los tres casos, se tienen elevadas fracciones de residuo de aceite, y para las demás fracciones se tiene una distribución más o menos uniforme aunque en algunos casos se tiene mayor generación de alguna de ellas.

En la reacción llevada a cabo a 375°C (figura 17) se podía apreciar que la degradación de los aceites de palma y soja conducía a obtener líquidos ricos en fracción C₁₅, especialmente en el caso del aceite de palma. En este caso esta fracción no alcanza el 10% cuando se trata del aceite de palma y para el de soja es de un 4%, esto implica que para una temperatura de 350°C la degradación es muy baja y no se han roto los enlaces que daban lugar a esa cadena de 15 átomos de carbono.

El aceite de colza a 350°C presenta una alta proporción de fracción C₇ que no se aprecia en la reacción llevada a cabo a 375°C, del mismo modo el aceite de palma en este caso presenta un contenido en C₅ cercano al 9%.

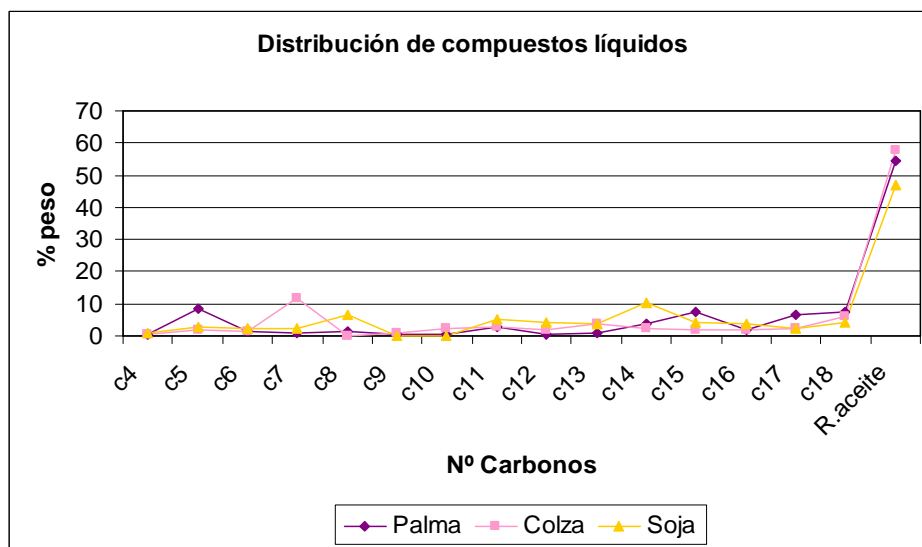


Figura 21. Distribución de líquidos para las reacciones de palma, colza y soja, a una temperatura de 350°C y un tiempo de reacción de 1 hora.

A partir de los resultados anteriores se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- En los tres tipos de aceites se observa una menor degradación de los glicéridos al disminuir la temperatura de reacción. En el caso del aceite de palma y soja esta diferencia está más acusada.
- El aceite de colza es el que menor conversión presenta de los tres aceites en las dos temperaturas de estudio, sin embargo, esta variable no se ve tan afectada por la temperatura como en el caso del aceite de palma y soja.
- Los tres tipos de aceites presentan una distribución de compuestos líquidos en el rango de C_4 a C_{18} bastante similar. Comparándola con la distribución a 375°C , se aprecia que son el aceite de soja y palma en los que más varía, ya que a 375°C se incrementa la generación de fracción C_{15} , hecho que no sucede a una temperatura de 350°C .

6 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Influencia del tratamiento previo del aceite.
 - Cuando se trabaja con aceite de colza refinado, se aprecia una mayor conversión del aceite, así como una mayor degradación de los glicéridos que componen la fracción de residuo de aceite. Esta diferencia no es muy significativa, por lo que se opta por trabajar con el aceite crudo, por ser más económico.
2. Influencia de la temperatura y tiempo de reacción en la degradación del aceite de colza.
 - Para temperaturas inferiores a 350°C se aprecia que la degradación térmica del aceite es muy pequeña, obteniéndose una conversión a gases y líquidos más ligeros muy baja y un contenido en glicéridos de la fracción de residuo de aceite de prácticamente el 100%.
 - Un incremento del tiempo de reacción favorece la degradación del aceite, ya que aumenta la conversión del mismo. Además, se aprecia una mayor transformación de los glicéridos a otros hidrocarburos más sencillos.
3. Influencia de la composición de los aceites vegetales.
 - Los aceites de palma y soja (ricos en ácidos grasos insaturados y saturados, respectivamente) sufren una mayor degradación de los compuestos más pesados de la fracción líquida generando la formación de compuestos más ligeros en comparación con el aceite de colza (rico en ácidos grasos monoinsaturados).
 - El estudio del tiempo de reacción ha dejado constancia de que los aceites de palma y soja sufren una mayor degradación que el de colza para un tiempo de reacción de 1 hora, pero para las reacciones llevadas a cabo a 3 y 5 horas, los tres tipos de aceites presentan resultados muy similares en cuanto a conversión y degradación de los glicéridos.
 - Respecto a la temperatura de reacción, se observa que un descenso de la misma, provoca que la conversión de los aceites sea menor. El aceite de soja y palma son los que más afectados se encuentran por este hecho. El aceite de colza presenta menor conversión que éstos tanto a 375 como 350°C.

- Con este estudio, se llega a la conclusión que en el rango de 350°C a 375°C, hay una gran degradación de los glicéridos, por tanto tras un tratamiento térmico a estas temperaturas, se puede proceder a realizar un craqueo catalítico del aceite para la obtención de hidrógeno.

7 BIBLIOGRAFÍA

- Acuña, S.; 2004. “*Producción de Aceite y Grasa por Fermentación*”. 18/02/2004. Disponible en <http://www.ilustrados.com/publicaciones>.
- Alencar, J.W, Alves, P.B.,Craveiro, A.A., 1983. “*Pyrolysis of tropical vegetable-oils*”. J.Agric. Food Chem. 31 (6), 1268-1270.
- Ali, Y., Hanna, M.A., 1994. “*Alternative diesel fuels from vegetable-oils*”. Bioresour. Technol. 50 (2), 153-163.
- Botas, J.A.; Calles, J.A.; Dufour, J.; San Miguel, G., 2005 “*La economía del hidrógeno. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI. Producción y almacenamiento de hidrógeno*”. Revista Asociación Española de Científicos, AEC, Nº 9, 33-36.
- Bridgwater A.V , Peacocke, G.V.C., 2000. “*Fast pyrolysis processes for biomass*”. Renew. Sust. Energy Rev.4
- Bridgwater A.V., 2003 “*Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*”. Chem. Eng. J.
- Chang, C.C., Wan, S.W., 1947. “*Chinas motor fuels from tung oil*”. Ind. Eng. Cham. 39 (12), 1543-1548
- Chisti, Y., 2007. “*Biodiesel from microalgae*”. Biotechnology Advances 25.
- Clark II, Rifkin, J., 2005 “*A green hydrogen economy*”, Energy Policy.
- Comisión Europea. 2003. “*Hydrogen energy and fuel cells. A vision of our future*”. Informe EUR 20719 ES, Directorate-General for Research, Directorate J-Energy, Bruselas,
- Demirbas, A., 2003A. “*Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*”. Energy Convers. Manage. 44 (13), 2093-2109.
- Dufrenche, S.; Hernández, R.; French, T.; Sparks, D.; Zappi, M.; Alley, E.; 2007. “*Extraction of Lipids from Municipal Wastewater Plant Microorganisms for Production of Biodiesel*”. J. Amer. Oil Chemical Society 84, 181-187.

- Dunstan G.A, Vokman J.K, Jeffrey S.W y Barrett S.M., 1992. *"Biochemical composition of microalgae from the green algal classes Chlorophyceae and Prasinophyceae.2. Lipid classes and fatty acids"*. Journal of experimental marine biology and ecology.
- European Commission, Community research, 2006 *"Introducing Hydrogen as an energy carrier"*. Safety, regulatory and public acceptance issues.
- FAO, 1997. *"Grasas y aceites en la nutrición humana"*. Deposito de documentos de la FAO. Disponible electrónicamente en: <http://www.fao.org>.
- IDAE. 2005. "Plan de energías renovables en España 2005-2010. Disponible electrónicamente en : <http://www.mytic.es>
- Idem, R.O., Katikaneni, S.P.R., Bakhshi, N.N., 1996. *"Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam"*. Energy Fuels 10 (6), 1150-1162.
- Karaosmanoglu, F., 1999. *"Vegetable oil fuels: a review"*. Energy Sources 21 (3), 221-231.
- Katikaneni, S.P.R., Adjaye, J:D., Bakhshi, N.N., 1995a. *"Studies on the catalytic conversion of canola oil to hydrocarbons- influence of hybrid catalyst and steam"*. Energy Fuels 9 (4), 599-609.
- Katikaneni, S.P.R., Adjaye, J:D., Bakhshi, N.N., 1995b. *"Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals over various cracking catalysts"*. Can. J. Chem. Eng. 73 (4), 484-497.
- Katikaneni, S.P.R., Adjaye, J:D., Bakhshi, N.N., 1995c. *"Performance of aluminophosphate molecular-sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable-oils"*. Energy Fuels 9 (6) 1065-1078.
- Kitamura, K., 1971. "Studies of pyrolysis of triglycerides". Bull. Chem. Soc. Jpn 44 (6), 1606-1609.
- Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., 2006. *"Waste cooking oil – an economical source for biodiesel : a review"*. Industrial & engineering chemistry research, N^o9
- Linares, J.I y Moratillas, B.Y., 2007. *"El hidrógeno y la Energía"*. Colección: avances de ingeniería . Análisis de situación y perspectivas de nuevas tecnologías energéticas. Edita Asociación Nacional Ingenieros ICAI y Universidad Pontificia.

- Lima, D.G., Soares, V.C.D., Ribeiro, E.B., Carvalho, D.A., Cardoso, E.C.V, Rassi, F.C., Mundim, K.C., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z., 2004. "Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils". J. Anal. Appl. Pyrolysis 71 (2), 987-920.
- López, P., Motoro, A., De la Cruz, F., 2007. "Los biocombustibles: ¿Una oportunidad agrícola?". Instituto Técnico Agronómico Provincial de Albacete (ITAP). Disponible electrónicamente en :www.itap.es/ITAP-Comun/Novedades/Documentos/Biocobustibles.pdf
- Mather K.D y Bressler D. C., 2006. Artículo: "Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals".
- Memoria del Primer Consejo sobre Planes de Acción sobre Eficiencia Energética Nacional;2008. Disponible electrónicamente:
<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference= MEMO/08/32>.
- Newar W.W., 1969. "Thermal decomposition of lipids" a review J. Agric. Food. Chem. 17 (1), 18-21.
- Nichols P.C., Colman R.T., 1972. "Pyrolysis of saturated triglycerides". Lipids 7 (12), 773-779.
- Norma Española UNE-EN 14105. "Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de glicol libre de mono-, di-, y triglicéridos. Método de referencia". Disponible electrónicamente en www.upcomillas.es/periodicas/Normas/UNE-EN_14105=2003.pdf
- PER, 2005: "Plan de Energías Renovables para España 2005-2010". Disponible electrónicamente en la web del Instituto para la diversificación y ahorro de la energía(IDEA).
<http://www.idae.es/index.php/mod.pags/mem.detalle/idpag.14/recategoria.1153/re/menu.12>
- Reith J.H, Wijffels R.H y Barten H., 2003. "Bio-methane & bio-hidrogen", Dutch Biological Hydrogen Foundation.
- O'Brien Richard D., 2004. "Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications". Ed CRCPRESS.
- Shinnar R., 2003. " The hidrogen economy, fuel cells and electric cars", technology in society . Elsevier .
- Sheriff, S.A., Barbir, F., Veziroglu, T.N., 2005. "Towards a hydrogen economy", The Electricity Journal.

- Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H., 1988. *"Diesel fuel from thermal-descomposition of soybean oil"*. JAOCS 65 (11), 1781-1786.
- Shay, E.G., 1993. *"Diesel fuel from vegetable-oils-status and opportunities"*. Biomass bioenergy 4 (4), 227-242
- Sheldon, R.A., Van bekkum, H., 2001 *"Fine Chemicals through heterogeneous catalysis"*. Wiley- VCH.
- Simeonova K., Olsson A., 2007. *"Kyoto Protocol Reference Manual on accountign for emissions and assingned Amount"*. UNFCCC secretariat .
- Stumborg, M., Wong, A., Hogan, E., 1996. *"Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement"*. Bioresour. Technol. 56, 13-18.
- Tat , M.E., Van Gerpen, J.H., 2000. *"The specific gravity of biodisel and its blends with diesel fuel"*. JAOCS 77 (2), 115-119.
- Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; 2001. *"Biodiesel: Una alternativa real al gasóleo mineral"*. Revista: Ingeniería Química marzo.

8 APÉNDICE

8.1. CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

A modo de ejemplo, en este apartado se describen los cálculos realizados para un experimento. En concreto, se describen cálculos correspondientes a la reacción de degradación térmica de 30 gramos de aceite de colza cuando se someten a una temperatura de 375°C durante 1 hora.

8.1.1. Distribución y proporción de compuestos gaseosos.

La fracción de gases obtenida en la reacción de degradación de aceite de colza son analizados en un cromatógrafo de gases VARIAN CP- 3800. El cromatograma obtenido se puede apreciar en la figura 22.

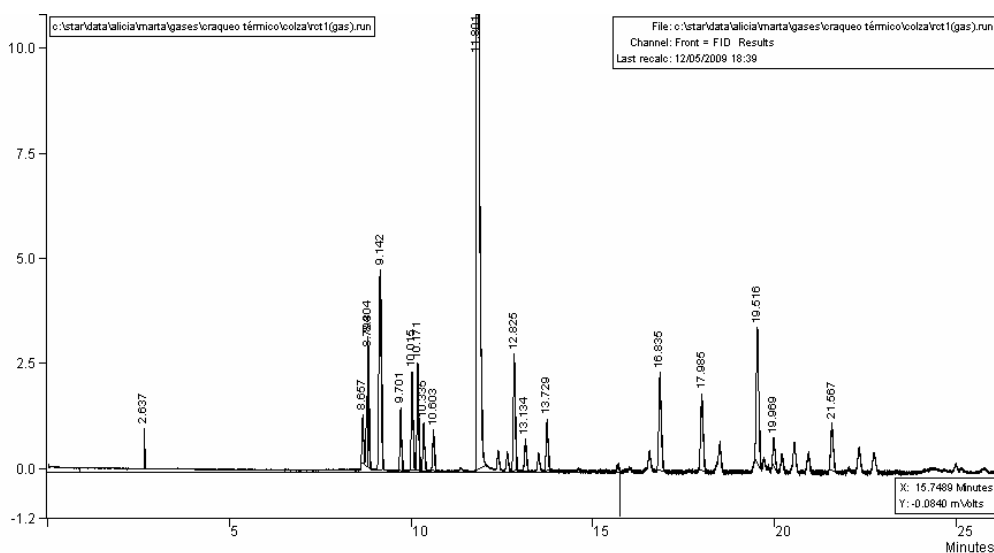


Figura 22. Cromatograma de la fracción gaseosa de la reacción de aceite de colza a una temperatura de 375°C y tiempo de reacción 1 hora.

El cromatograma obtenido se analiza con el software “Detailed Hydrocarbon Analysis StarDHA v.5” de VARIAN (DHA). Este software nos permite identificar los compuestos que aparecen en el producto de reacción, comparando los tiempos de retención con los de los compuestos que posee su librería. En la figura 23, se puede apreciar la distribución por tipo de compuestos obtenida a partir del cromatograma mostrado en la figura 22.

Hydrocarbon Totals by Group Type			
Type	Wt %	Vol %	Mol %
Total Naphthenes	0,264	0,196	0,129
Total Olefins	8,560	7,486	5,304
Total Oxygenates	0,518	0,338	0,413
Total Paraffins	87,535	89,225	92,687
Total Unknowns	3,123	2,755	1,469
Total:	100,00	100,00	100,00

Figura 23. Distribución por grupos de compuestos de la reacción de craqueo térmico de aceite de colza. Condiciones de reacción: T° = 375°C y tiempo = 1 hora.

Además, se obtiene la distribución de grupos de compuestos en función del número de átomos de carbono de cada uno de ellos (figura 24). El estudio se centra en las parafinas y olefinas, que son los compuestos mayoritarios de los productos de reacción y además presentan una mayor proporción H/C que el resto de compuestos.

Types by Carbon Number				
Class	Carbon Number	Weight %	Volume %	Mole %
Naphthenes				
	4	0,264	0,196	0,129
		0,264	0,196	0,129
Olefins				
	2	2,438	2,232	2,374
	4	5,704	4,921	2,777
	5	0,319	0,260	0,124
	7	0,100	0,073	0,028
		8,560	7,486	5,304
Oxygenates				
	1	0,405	0,264	0,345
	2	0,113	0,074	0,067
		0,518	0,338	0,413
Paraffins				
	1	27,703	35,103	47,192
	2	31,886	29,294	28,974
	3	22,627	20,135	14,020
	4	5,319	4,693	2,501
		87,535	89,225	92,687
Unknowns				
	4	3,123	2,755	1,469
		3,123	2,755	1,469
Grand Total:		100,00	100,00	100,00

Figura 24. Distribución de los diferentes grupos por átomos de carbono

No obstante, los resultados que proporciona el software “Detailed Hydrocarbon Analysis StarDHA v.5” de VARIAN (DHA) implican que la distribución de parafinas y olefinas por átomos de carbono presentes en los compuestos gaseosos obtenidos está sin normalizar. Por tanto, se recalculará dicha distribución normalizando al 100% para olefinas y parafinas (tabla 17). Estos resultados son los que se han utilizado en el apartado de resultados y discusión.

Tabla 13. Normalización de la proporción de parafinas y olefinas obtenidas

Parafinas		
Nº átomos carbono	% peso	% peso normalizado
1	27,703	31,648
2	31,886	36,427
3	22,627	25,849
4	5,319	6,076
Total	87,535	100
Olefinas		
Nº átomos carbono	% peso	% peso normalizado
2	2,438	28,478
4	5,704	66,628
5	0,319	3,726
7	0,100	1,168
Total	8,561	100

El cálculo de la cantidad de gases que se generan en la reacción se realiza considerando que los gases se comportan como un gas ideal, por tanto, se hace uso de la ecuación de los gases ideales:

$$\Delta P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Donde,

ΔP : es la diferencia de presiones entre la presión inicial cuando la temperatura es de 40°C y la presión final a esta temperatura después de descomprimir el reactor.

V: es el volumen ocupado por el gas, se considera que es el que queda libre en el reactor. Este volumen es de 90 ml.

R: constante de los gases ideales 0,08314 bar·l/K·mol

T: es la temperatura, siendo de 40°C

A partir de dicha expresión se calculan los moles de gas que se han generado en la reacción. Para calcular los gramos, y poder así realizar el balance de materia, se emplea el

peso molecular de la mezcla de gases, este dato es calculado por el software “Detailed Hydrocarbon Analysis StarDHA v.5” de VARIAN (DHA).

A continuación se calculan los gramos de cantidad de gas obtenidos en la reacción de aceite de colza crudo, a una temperatura de 375°C y tiempo de reacción 1 hora.

$$P_{\text{inicial } 40^{\circ}\text{C}} = 0,6 \text{ bar}$$

$$P_{\text{final } 40^{\circ}\text{C}} = 6,9 \text{ bar}$$

$$\text{Peso molecular} = 27,324$$

$$n = \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(6,9 - 0,9) \cdot 0,09}{0,08314 \cdot (40 + 273)} = 0,02 \text{ moles}$$

$$\text{gramos} = 0,02 \text{ moles} \cdot 27,324 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,567 \text{ gramos}$$

8.1.2. Distribución de compuestos líquidos

La distribución de compuestos líquidos obtenidos en las reacciones de degradación de aceites vegetales se realiza considerando los cromatogramas obtenidos a partir de los tres cromatógrafos de gases utilizados en el análisis de la fracción líquida.. A modo de ejemplo en las figuras 25 y 26 se muestran los cromatogramas obtenidos en el análisis de la fracción líquida correspondiente a la degradación térmica de aceite de colza a 375 °C y 1 h.

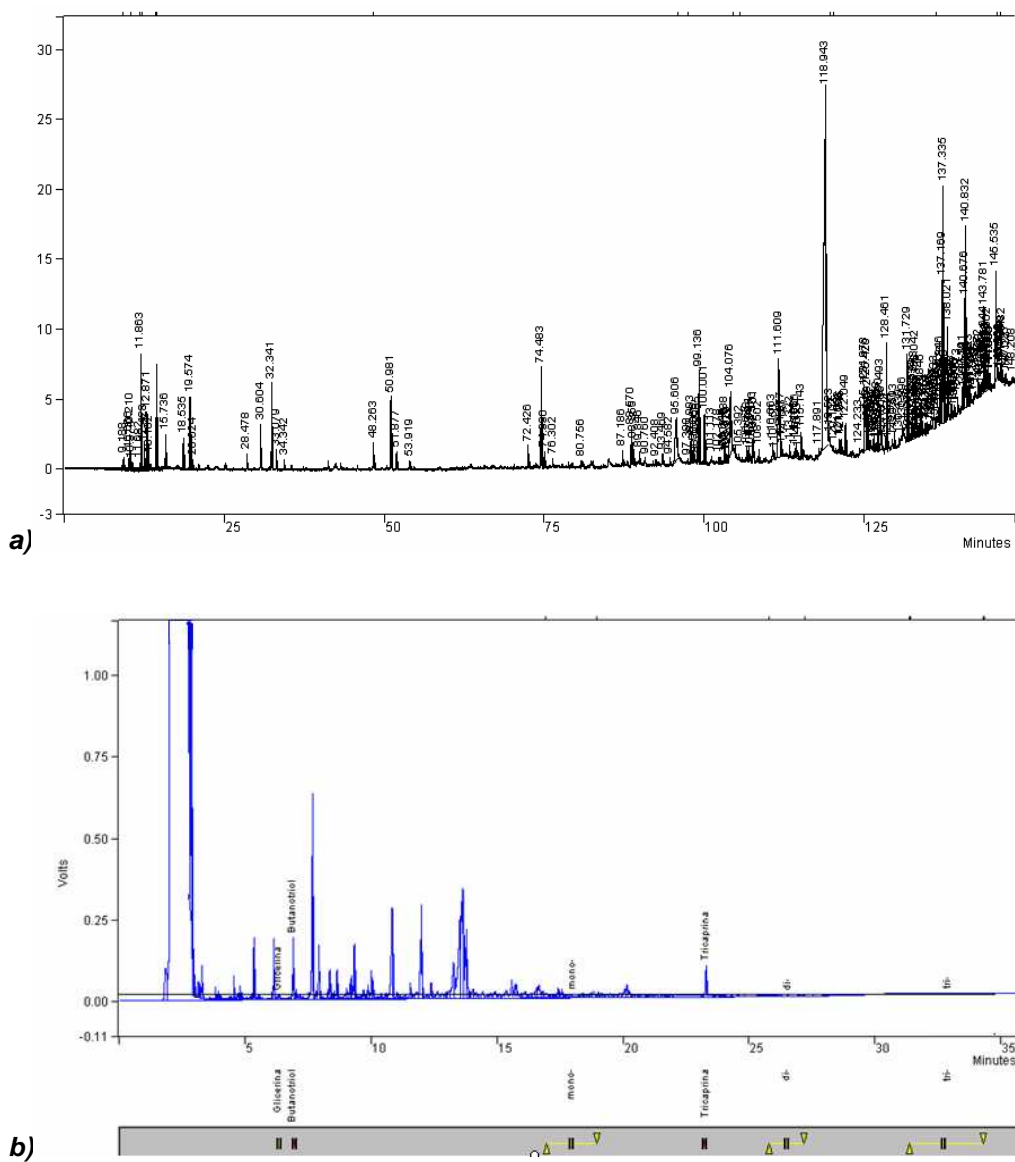


Figura 25. Cromatogramas de la fracción líquida de la reacción de aceite de colza a 375 °C y 1 h. (a) Cromatograma correspondiente a los compuestos de menos de 14 átomos de carbono. (b) Cromatograma correspondiente al análisis de gliceridos.

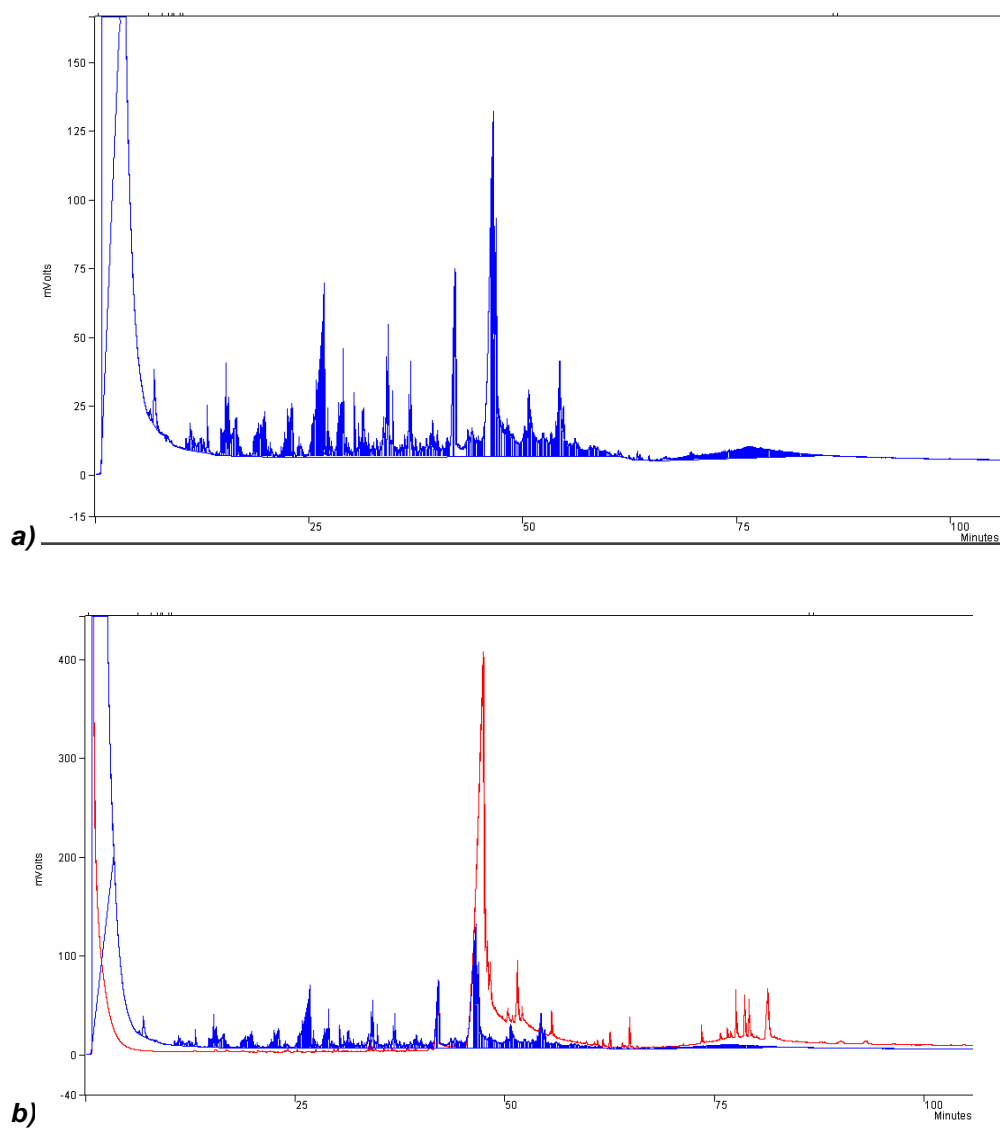


Figura 26. Cromatogramas obtenidos en el análisis de compuestos líquidos de más de 14 átomos de carbono. (a) Cromatograma obtenido para la fracción líquida. (b) Cromatograma de la fracción líquida (azul) y cromatograma obtenido para el aceite de colza (rojo).

Los productos líquidos de menos de 14 átomos de carbono, cuyo cromatograma puede observarse en la figura 25 (a), se identifican mediante el software "Detailed Hydrocarbon Analysis StarDHA v.5 de VARIAN (DHA). Para cada uno de los componentes se calcula su porcentaje en masa, volumen y molar. Además, todos los datos pueden ser procesados para calcular los porcentajes en peso y molar de parafinas, iso-parafinas, olefinas, oxigenados, naftenos y aromáticos.

Para determinar los productos de más de 14 átomos de carbono, se agrupan las fracciones de igual número de átomos de carbono. Para ello, se asigna como criterio de separación entre grupos las n-parafinas, puesto que sus tiempos de retención corresponden por lo general al último compuesto en salir en el cromatograma de cada serie. Para identificar cada una de las series se utiliza un patrón con átomos de carbono de C₅-C₁₈. La distribución obtenida en la degradación térmica de aceite de colza a 375 °C y 1 h se muestra en la figura 26 (a).

Por otro lado, al tratarse de una reacción de craqueo térmico es muy posible que parte del aceite quede sin sufrir degradación o quede un residuo del mismo. Para identificar esta fracción, se analizó una muestra de aceite diluido en disulfuro de carbono y se comparó el cromatograma obtenido con los correspondientes a las reacciones de degradación térmica del aceite. Como puede observarse en la figura 26 (b), en la reacción de degradación existe cierta proporción de aceite que aún está presente en la muestra de craqueo.

Para obtener una distribución completa de productos líquidos, se integrarán conjuntamente los resultados obtenidos mediante el análisis de compuestos ligeros, así como, los correspondientes al análisis de compuestos pesados, de este modo. De esta forma, se podrá obtener una distribución completa desde los compuestos más ligeros, habitualmente C₄, hasta la fracción que hemos denominado como residuo de aceite. Esta integración queda reflejada en tabla 18.

Tabla 14. Integración de productos líquidos para la reacción de aceite de colza crudo durante 1 hora a 375°C.

Reacción aceite de colza (375°C, 1 hora)						
Menos 14 átomos C (% peso)		Más 14 átomos de C (% peso)		Integración (% peso)		
C4's	0,307	C9's	2,722	C4	0,307	0,280
C5's	2,180	C10's	1,182	C5	2,180	1,985
C6's	1,482	C11's	6,257	C6	1,482	1,350
C7's	2,812	C12's	2,918	C7	2,812	2,561
C8's	3,128	C13's	11,582	C8	3,128	2,849
C9's	3,224	C14's	3,828	C9	2,722	2,479
C10's	5,667	C15's	3,154	C10	1,182	1,077
C11's	5,520	C16's	3,462	C11	6,257	5,699
C12's	8,055	C17's	4,007	C12	2,918	2,658
C13's	25,057	C18's	8,900	C13	11,582	10,549
C14's	7,463	R. Aceite	51,877	C14	3,828	3,487
C15's	35,531			C15	3,154	2,872
C16's	0,153			C16	3,462	3,153
				C17	4,007	3,649
				C18	8,900	8,106
				R.Aceite	51,877	47,248
				Total	109,799	100

Como se ha indicado en el apartado de Metodología experimental, para determinar el contenido en glicéridos correspondiente al residuo del aceite se ha empleado un cromatógrafo de gases modelo VARIAN 3800. El cromatograma correspondiente a dicho análisis de la fracción líquida del aceite de colza a 375 °C y 1 h, se puede apreciar en la figura 25 (b). El procedimiento que permite determinar el porcentaje de glicéridos presente en el residuo del aceite a partir de dicho cromatograma es el siguiente:

- A partir de las rectas de calibrado obtenidas con los patrones de mono, di y triglicéridos, se obtienen los miligramos de estos presentes en la muestra.
- Con el peso de la muestra se calculan los miligramos por gramo de muestra.
- Finalmente, se calcula el porcentaje de cada uno de ellos, y sumándolo se obtiene el total de glicéridos presentes en la fracción de residuo de aceite

A continuación se muestra a modo de ejemplo los cálculos realizados para determinar el contenido en mono, di y triglicéridos de la muestra líquida obtenida en la degradación térmica de aceite de colza a 375 °C y 1 h.

Colza Crudo (1 hora, 375°C)	
Peso muestra (g)	0,1016
Contenido en glicéridos	
Mono (mg)	1,9966
Di (mg)	0,238
Tri (mg)	0,0703

$$\text{Mono (mg / g)} = \frac{1,9966}{0,1016} = 19,652 \quad \rightarrow \quad \% = 19,652 * \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} * 100 = 1,965$$

$$\text{Di (mg / g)} = \frac{0,238}{0,1016} = 2,343 \quad \rightarrow \quad \% = 2,343 * \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} * 100 = 0,234$$

$$\text{Tri (mg / g)} = \frac{0,0703}{0,1016} = 0,692 \quad \rightarrow \quad \% = 0,692 * \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} * 100 = 0,069$$