

Análisis del efecto de la temperatura en el biodiesel de segunda generación producido a partir de aceite de *Jatropha curcas* L.

(Recibido: 06/05/2016; Aceptado: 01/10/2016)

Salar-García, M.J.¹; Ortiz-Martínez, V.M.¹; Olivares-Carrillo, P.²; Quesada-Medina, J.²; de los Ríos, A.P.²; Hernández-Fernández, F.J.¹

¹Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Campus Muralla del Mar, C/Doctor Fleming S/N, E-30202, Cartagena (España).

² Universidad de Murcia, Departamento de Ingeniería Química, Campus de Espinardo, E-30071, Murcia (España).

Teléfono: 968 325551.

Email: mariajose.salar@upct.es

Resumen. El agotamiento de los combustibles fósiles ha favorecido el desarrollo de nuevos métodos para la producción de energías renovables. En este trabajo se ha estudiado la descomposición térmica del biodiesel producido a partir de aceite no comestible de *Jatropha* en metanol supercrítico. Los resultados obtenidos muestran que la descomposición térmica apareció a 350 °C y 15 min, siendo máxima (24.16 %) a 350 °C y 90 min. Además, se observó que las cadenas de ácido graso afectadas por la temperatura fueron las de tipo oleico y linoleico. Finalmente, se realizó una regresión lineal que permitió obtener una ecuación para predecir el efecto de la temperatura en el biodiesel producido.

Palabras clave. Aceite de *Jatropha*; Biodiesel; Descomposición térmica; Metanol supercrítico.

Abstract. The depletion of fossil fuels has encouraged the development of new methods for the production of renewable energies. In this work, the thermal decomposition of the biodiesel produced from non-edible *Jatropha* oil in supercritical methanol was investigated. The results obtained show that thermal decomposition appeared at operating conditions of 350 °C and 15 min, being maximum (24.16 %) at 350 °C and 90 min. Moreover, it was observed that the fatty acid chains affected by temperature were those of oleic and linoleic acid type. Finally, a linear regression analysis was made, leading to a model that predicts the effect of the temperature on the biodiesel produced.

Keywords. *Jatropha* oil; Biodiesel; Thermal decomposition; Supercritical methanol.

1. Introducción

La crisis energética actual y el calentamiento global han incrementado el interés de los investigadores en el desarrollo de nuevos métodos para la producción de energías renovables. El biodiesel es uno de los combustibles verdes más prometedores debido a su baja emisión de partículas y de monóxido de carbono. Este tipo de biocombustible se puede dividir en 3 categorías en función de la procedencia del aceite usado para su producción: (i) de primera generación: aceites comestibles; (ii) de segunda generación: aceites no comestibles; y (iii) de tercera generación: aceites procedentes de microalgas (Balat and Balat, 2008; Carraretto *et al.*, 2004; Rathore *et al.*, 2015).

El biodiesel se obtiene mediante transesterificación de triglicéridos en presencia de un exceso de metanol, lo que permite obtener elevados rendimientos de ésteres metílicos de ácido graso (FAMES). Este proceso clásico requiere el uso de un catalizador básico, ácido o enzimático (Leung *et al.*, 2010). De todos estos catalizadores, el más extendido es el básico ya que reduce el tiempo de reacción y aumenta la conversión. Sin embargo, el principal inconveniente del proceso clásico es la necesidad de utilizar aceites vegetales y/o grasas animales de

elevada calidad (refinados) (con contenidos de agua y ácidos grasos libres inferiores al 0.06% y 0.5%, respectivamente) (Ma *et al.*, 1998).

Sin embargo, cuando el proceso se lleva a cabo con metanol en condiciones supercríticas se pueden usar materias primas de baja calidad ya que la cinética de la esterificación de los ácidos grasos libres es más rápida que la de la transesterificación de los triglicéridos. Además, la presencia de agua en el aceite favorece el rendimiento de biodiesel durante la reacción supercrítica. El proceso supercrítico no requiere estrictamente el uso de catalizadores añadidos, de manera que no se forman jabones que haya que eliminar mediante lavado, resultando un proceso respetuoso con el medioambiente. Por último, el proceso supercrítico requiere tiempos de reacción mucho más cortos que el proceso convencional, lo que puede favorecer su desarrollo a gran escala (He *et al.*, 2007).

En este trabajo se ha llevado a cabo un análisis del efecto de la temperatura sobre el biodiesel de segunda generación producido a partir de aceite no comestible de *Jatropha curcas* L. en metanol supercrítico. Además, se ha desarrollado un método para predecir el grado de descomposición térmica del biodiesel producido.

2. Materiales y métodos

Se utilizó aceite crudo de *Jatropha curcas* L. extraído de las semillas por prensado en frío. Este aceite, cuyo contenido en ácidos grasos se muestra en la Tabla 1, fue proporcionado por Delhi Technological University (India).

Tabla 1. Contenido en ácidos grasos del aceite de *Jatropha curcas* L. utilizado para la producción de biodiesel.

ÁCIDOS GRASOS	CONTENIDO (%)
Palmitico (C16:0)	16.77
Esteárico (C18:0)	4.63
Oleico (C18:1)	41.49
Linoleico (C18:2)	37.04
Otros ácidos	0.07
Total	100

La síntesis de biodiesel se llevó a cabo en un reactor discontinuo de acero inoxidable (83 ml), estudiando la influencia de la temperatura (250-350 °C) y del tiempo de reacción (15-90 min).

Se introdujeron 50 g de una mezcla metanol-aceite (relación molar 42:1) en el reactor. Posteriormente, el reactor fue sumergido en un baño de sales fundidas que permitía alcanzar la temperatura deseada en unos 10 min. Para detener la reacción, el reactor se introdujo en un baño de agua fría. Finalmente, se utilizó un rotavapor para eliminar el exceso de metanol del producto final, que fue almacenado en un frigorífico antes de ser analizado.

2.1. Determinación de ésteres metílicos

Los ésteres metílicos de ácido graso se determinaron disolviendo 250 mg de muestra en 5 ml de una disolución estándar (de 500 mg de heptadecanoato de metilo en 50 ml de heptano) (UNE-EN 14103:2003).

Por último, 2 µl de esta solución fueron analizados por cromatografía de gases en un equipo Varian 3900 equipado con un automuestreador CP 8400 de Varian y acoplado a un detector FID. El cromatógrafo estaba provisto de una columna capilar CP-Wax 52-CB (30 m x 0.32 mm, 0.25 µm de película). Se usó helio como gas portador a un caudal de 1 ml.min⁻¹ y con una relación de split de 50:1. La temperatura del horno se fijó a 210 °C, mientras que las del inyector y detector fueron de 250 °C.

2.2. Análisis y determinación del grado de descomposición térmica

El uso de esta técnica requiere la transformación previa de los glicéridos y ácidos grasos libres en sus

correspondientes ésteres metílicos, lo que se consiguió por aplicación del método oficial Ce 2-66 de la AOCS. Para la determinación del grado de descomposición térmica se consideró que las cadenas de ácido graso de tipo ácido palmítico (C16:0) no se ven afectadas por la temperatura (Quesada-Medina y Olivares-Carrillo, 2011). De este modo, el grado de descomposición (D), expresado en % en peso, se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación (Vieitez *et al.*, 2009):

$$D = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{16:0}_s} \right) \times \left(\frac{P_{16:0}_0}{\sum P_i} \right) \right]$$

Donde $\sum P_i$ es el sumatorio de los porcentajes en peso de todos los ésteres metílicos de ácido graso, $P_{16:0}$ es el porcentaje en peso de C16:0 y los subíndices s y 0 hacen referencia a la composición de la muestra procedente del producto final o del aceite original, respectivamente.

3. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra la evolución del grado de descomposición de las cadenas de ácido graso causada por efecto de la temperatura a diferentes tiempos de reacción. Se observa que el grado de descomposición aumentó con el tiempo de reacción para temperaturas mayores de 325 °C, siendo máximo a 350 °C y 90 min (24.16 %).

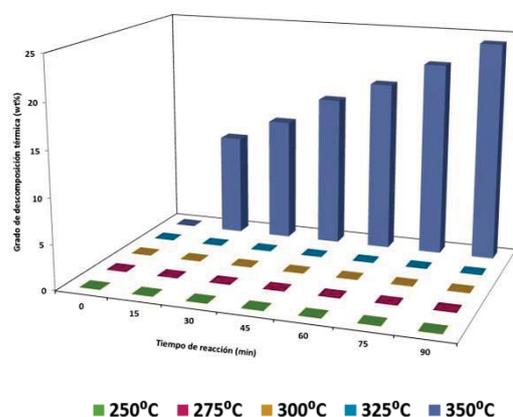


Fig. 1. Grado de descomposición de las cadenas de ácido graso en función de la temperatura y del tiempo de reacción.

La cuantificación de los FAMES individuales (ver Fig. 2) mostró que las cadenas de ácido graso afectadas por la temperatura fueron las C18:1 y C18:2 (de tipo oleico y linoleico, respectivamente), mientras que la C16:0 apenas descompuso. En la Figura 2A se observa que el rendimiento máximo de C16:0 se alcanzó a 325 °C y 90 min (16.77 %). En cuanto a los ésteres metílicos C18:1 y C18:2, sus rendimientos máximos se obtuvieron también tras 90 min a 325 °C. Sin embargo, se observó una disminución de ambos rendimientos a una temperatura de 350 °C. En el caso de las cadenas de tipo C18:1, esta disminución se observó a partir de unos 60 min de reacción (ver Figura 2B), mientras

que en el caso de las cadenas de tipo C18:2, este efecto empezó a ser visible a los 30 min (ver Figura 2C). Estos resultados indican que las cadenas grasas de tipo C18:1 y C18:2 fueron las más afectadas por la temperatura, obteniéndose rendimientos inferiores a los valores teóricos (ver Tabla 2).

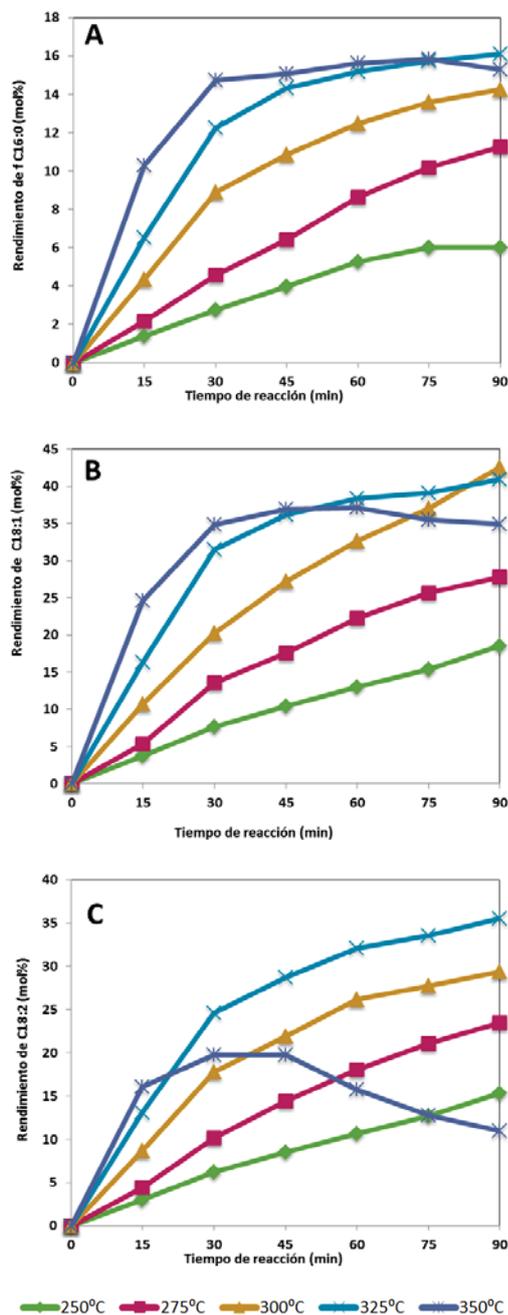


Fig. 2. Evolución de los principales ésteres metílicos de ácido graso durante la síntesis supercrítica de biodiesel en diferentes condiciones de reacción.

Tabla 2. Máximo rendimiento teórico que podría obtenerse de C16:0, C18:1 y C18:2.

FAMEs	Máximo rendimiento teórico (mol %)
C16:0	16.77
C18:1	41.49
C18:2	37.04

Siguiendo el método descrito por Quesada-Medina y Olivares Carrillo (2011), que se basa en el análisis de los picos cromatográficos observados durante el análisis de glicéridos en las muestras según la norma UNE-EN 14105:2003, se determinó la evolución del pico correspondiente a los productos procedentes de la descomposición y se relacionó con el grado de descomposición térmica del biodiesel.

La Figura 3 muestra la relación entre la degradación térmica sufrida por el biodiesel y la relación de áreas entre el pico anteriormente mencionado y el pico de la tricaprina (patrón interno). La aplicación de la regresión lineal por mínimos cuadrados permitió ajustar dicha relación a una línea recta ($Y = 4.0323X + 0.1265$, donde Y es el grado de descomposición térmica en % en peso y X es la relación de áreas entre los picos previamente indicados) con un coeficiente de determinación r^2 de 0.9968. Estos resultados respaldan los obtenidos por Quesada-Medina y Olivares Carrillo (2011), que consiguieron ajustar a una línea recta la relación entre el grado de descomposición térmica del biodiesel producido a partir de aceite de soja en metanol supercrítico y la relación de áreas entre los picos comentados. Por lo tanto, el grado de descomposición térmica del biodiesel producido a partir de aceite de jatropha con metanol supercrítico se puede predecir usando este método.

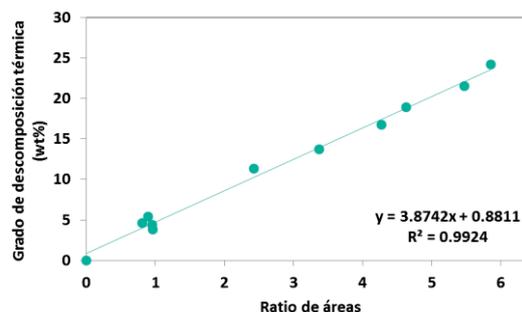


Fig. 3. Relación entre el grado de descomposición y la relación de áreas entre el pico de los productos de la descomposición térmica y el pico del patrón interno (tricaprina).

3. Conclusiones

En este trabajo se determinó el grado de descomposición térmica del biodiesel producido a partir de aceite de jatropha usando metanol supercrítico en diferentes condiciones de operación. Además, se estableció por primera vez una relación entre el grado de descomposición térmica observado y la relación de áreas entre el pico cromatográfico

correspondiente a los productos de descomposición térmica y el pico de la tricaprina (patrón interno) (fenómeno observado tras el uso de la norma UNE-EN 14105:2003). También se aplicó un método de regresión lineal por mínimos cuadrados, ajustando dicha relación a una línea recta que permite predecir el grado de descomposición del biodiesel generado.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) (ref. ENE2014-54506-C2-2-R y PRI-PIBIN-2011-0934) y por la Fundación Séneca (ref. 18975/JLI/2013). M.J. Salar-García y V.M. Ortiz-Martínez agradecen las ayudas FPI BES-2012-055350 y FPU AP2012-5444, respectivamente.

Referencias

- [1] Balat, M. and Balat, H. (2008). "A critical review of bio-petrobiodiesel as a vehicular fuel". *Energy Conversion and Management*, pp.2727-2741, vol. 49.
- [2] Carraretto, C., Macor, A., Mirandola, A., Stoppato, A., Tonon, S. (2004). "Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations". *Energy*, pp. 2195-2211, vol. 29.
- [3] He, H., Wang, T., Zhu, S. (2007). "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process". *Fuel*, pp. 442-447, vol. 86(3).
- [4] Leung D.Y.C, Wu, X., Leung, M.K.H. (2010). "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Applied Energy*, pp. 1083-1095, vol. 87.
- [5] Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A. (1998). "The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow". *Transactions of the ASAE*, pp. 1261-1264, vol. 41.
- [6] Quesada-Medina, J. and Olivares-Carrillo, P. (2011). "Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol". *Journal of Supercritical Fluids*, pp. 56-63, vol. 56.
- [7] Rathore, V., Tyagi, S., Newalkar, B., Badoni, RP. (2015). "Jatropha and Karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study". *Fuel*, pp. 597-608, vol. 140.
- [8] Vieitez, C., Silva, C., Alkimim, I., Borges, G.R., Corazza, F.C., Oliveira, J.V., Grompone, MA. (2009). "Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol". *Energy & Fuels*, pp. 558-563, vol. 23.