



universidad
de león

TESIS DOCTORAL

“Aprovechamiento de bioaceite pirolítico en motores a reacción, motores diesel, calderas y bioexplosivos”

Autor: Javier Gutiérrez Bravo

INGENIERIA DE BIOSISTEMAS

Tutora y Directora: Dra. Ana Isabel García Pérez

Codirector: Dr. Juan Félix González González

Codirector: Dr. Carlos Alberto Galán González

León, 2019



universidad
de león

TESIS DOCTORAL

“Aprovechamiento de bioaceite pirolítico en motores a reacción, motores diesel, calderas y bioexplosivos”

Autor: Javier Gutiérrez Bravo

INGENIERIA DE BIOSISTEMAS

Conformidad de los directores:

GONZALEZ
GONZALEZ JUAN
FELIX -
80036022R

Firmado digitalmente por GONZALEZ
GONZALEZ JUAN FELIX - 80036022R
Nombre de reconocimiento (DN): c=ES,
serialNumber=IDCES-80036022R,
givenName=JUAN FELIX, sn=GONZALEZ
GONZALEZ, cn=GONZALEZ GONZALEZ
JUAN FELIX - 80036022R
Fecha: 2019.10.17 13:18:14 +02'00'

Fdo.: Dra. Ana Isabel García Pérez

Fdo.: Dr. Juan Félix González González

GALAN
GONZALEZ
CARLOS ALBERTO
- 08841239Q

Firmado digitalmente por
GALAN GONZALEZ
CARLOS ALBERTO -
08841239Q
Fecha: 2019.10.17 19:35:31
+02'00'

Fdo.: Dr. Carlos Alberto Galán González

At mi familia

El desarrollo y la conclusión de esta Tesis no habría sido posible sin el apoyo de muchas personas, que de una manera u otra han realizado sus aportaciones.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de Tesis Dra. Ana Isabel García Pérez, Dr. Juan Félix González González y Dr. Carlos Alberto Galán González, quienes siempre han estado ofrecidos y disponibles para ayudarme en todo lo que ha sido posible, aún sabiendo que por cuestiones laborales/familiares iba a conllevar ciertas complicaciones. A Ana, porque desde un primer momento ha mostrado su mejor predisposición y colaboración en todo lo que se ha necesitado. A Juan Félix, por su tiempo, sus conocimientos, consejos y experiencia, suponiendo un aporte fundamental y de un valor incalculable para el desarrollo de esta Tesis. A Carlos, por prestarse siempre a pelear cualquier batalla, recibiendo siempre un sí por su parte para lo que sea, habiendo estado siempre dispuesto y con la iniciativa y tenacidad que le caracteriza para sacar el máximo partido de cualquier oportunidad.

A José María Sevillano, por un montón de cosas de las que siempre intento aprender tanto técnicas como personales, además de apoyar en todo lo posible a nivel profesional y personal.

A Bea, Paco, Silvia, Andrés, Nuria y Gonzalo de la Universidad de Extremadura, por haber ayudado en todo lo que ha sido posible.

A los siempre fieles compañeros civiles del Taller de Propulsión del Ala 23 de Instrucción de Caza y Ataque, en especial zona de combustión y agregados: Antonio Mancha, Manolo Ferreras, José el Francés, José Barroso, JuanPe, Remi, Tomás, Paco, Pepito, Juan Miguel, Adolfo, etc y demás personal del taller 2, zona de accesorios, limpieza y taller 1. No sólo por haber aportado tanto a la fabricación de piezas del motor a reacción, siendo capaces de dar forma material de desecho y hacer auténticas proezas con cualquier pieza que a ojos del resto de los mortales no serían más que chatarra, sino también por todo el tiempo que he tenido la suerte de aprender y disfrutar con ellos.

A José Alberto García-Tenorio Benítez, Director Técnico de Satecma S. A., por ceder desinteresadamente una muestra de su producto Solquim Tar.

Muy especialmente a mi familia: a mis padres por haberme permitido llegar a este punto y haberme animado siempre a estudiar. A todos mis abuelos y mi bisabuela Gabriela, que siempre han sido ejemplo de lucha y de vida, además de un gran apoyo. A mi mujer y compañera de la vida Rocío por absolutamente todo, por su inestimable trabajo, por compartir sus conocimientos, por apoyarme siempre, por enseñarme a diario y por haberme dado a estas dos niñas fantásticas. A mis hijas Candela y Jara, que me dan la alegría y la fuerza para poder hacer cualquier cosa.

A todas estas grandes personas, GRACIAS.

ÍNDICE

1	RESUMEN.....	1
2	INTRODUCCIÓN	3
2.1	Impacto ambiental de la aviación	9
2.2	Emisiones.....	10
2.2.1	Tipos de emisiones	10
2.2.2	Gases de efecto invernadero.....	12
2.2.3	Calentamiento global	14
2.3	Biocombustibles	16
2.3.1	Biocombustibles en España.....	18
2.3.2	Biocombustibles y Sostenibilidad. Ventajas del uso de biocombustibles	19
2.3.3	Queroseno-bioqueroseno	22
2.3.4	Proceso de obtención de biocombustibles pirolíticos.....	23
2.3.4.1	Biomasa	23
2.3.4.2	Pirólisis.....	28
2.3.4.3	Emulsificación.....	40
2.3.4.4	Hidrodeshidrogenación	41
2.4	Turborreactores.....	42
2.4.1	El motor a reacción.....	42
2.4.2	Partes y funcionamiento básico de un turborreactor usado en aviación	44
2.4.3	Uso de biocombustibles en turborreactores.....	49
2.4.3.1	Antecedentes del uso de biocombustibles en aviación	49
2.5	Motor alternativo de ciclo Diésel	51
2.5.1	Introducción al motor Diésel.....	51
2.5.2	Funcionamiento básico del motor Diesel.....	52
2.5.3	Uso de biocombustibles en motores de ciclo diésel	54
2.5.3.1	Antecedentes del biodiésel	55
2.5.3.2	Gasóleo R33.....	57
2.6	Calderas y quemadores	57
2.7	Explosivos tipo ANFO.....	58

2.7.1	Reseña histórica sobre los explosivos	58
2.7.2	Particularidades de los explosivos tipo ANFO	59
2.7.3	ANNM	61
2.7.4	Combustibles no convencionales para fabricación de explosivos tipo ANFO.....	61
2.8	Justificación y objetivos.....	61
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	63
3.1	Bioaceite procedente de cardo	64
3.1.1	Pirólisis.....	64
3.1.1.1	Descripción del dispositivo de pirólisis.....	64
3.1.1.2	Descripción del procedimiento	68
3.1.2	Extracción con disolventes orgánicos.....	69
3.2	Bioaceite de orujillo de aceituna	71
3.2.1	Emulsificación con ultrasonidos y emulsionante químicos.....	72
3.2.1.1	Emulsificación con emulsionante químico Solquim-Tar.....	72
3.2.1.2	Emulsificación con ultrasonidos	74
3.2.2	Hidrodesoxigenación	76
3.2.2.1	Preparación del catalizador	76
3.2.2.2	Caracterización del catalizador.....	76
3.2.2.3	Ensayos de hidrodesoxigenación.....	77
3.3	Caracterización de los bioaceites	78
3.4	Motor a reacción	81
3.4.1	Fabricación y funcionamiento del motor experimental.....	81
3.4.2	Toma de datos	90
3.5	Motor diésel	93
3.5.1	Toma de datos	94
3.5.2	Gestión electrónica.....	95
3.5.2.1	Mapas de inyección.....	96
3.5.2.2	Ajuste de mapas	98
3.6	Calderas	99
3.7	Explosivos tipo ANFO.....	100
3.7.1	Fabricación de las sustancias explosivas	100
3.7.2	Dispositivo de toma de datos	104

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	105
4.1	Bioaceite procedente de cardo	105
4.1.1	Pirólisis de cardo.....	105
4.1.2	Caracterización del bioaceite crudo procedente de pirólisis de cardo	105
4.1.3	Extracción con disolventes orgánicos.....	106
4.1.4	Caracterización biocombustible tratado procedente de pirólisis de cardo	107
4.2	Bioaceite procedente de orujillo de aceituna	116
4.2.1	Caracterización del bioaceite crudo procedente de orujillo de aceituna	116
4.2.2	Emulsificación de bioaceite de orujillo de aceituna	117
4.2.3	Hidrodeshoxigenación bioaceite de orujillo de aceituna	119
4.2.3.1	Caracterización del catalizador.....	119
4.2.3.2	Composición química del bioaceite antes y después del proceso de hidrodeshoxigenación	123
4.3	Pruebas en motor a reacción	126
4.3.1	Motor a reacción utilizando bioaceite pirolítico de cardo	126
4.3.2	Motor a reacción utilizando bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado	129
4.3.3	Motor a reacción con bioaceite de orujillo de aceituna hidrodeshoxigenado.....	130
4.4	Pruebas en el motor diésel.....	130
4.4.1	Motor diésel utilizando bioaceite pirolítico de cardo	130
4.4.2	Motor diésel utilizando bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado	134
4.4.3	Motor diesel utilizando bioaceite de orujillo de aceituna hidrodeshoxigenado...	136
4.5	Pruebas en caldera	138
4.6	Explosivos tipo ANFO.....	139
5	CONCLUSIONES	141
6	POSIBLES FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	143
7	Bibliografía.....	144
8	Índice de tablas.....	161
9	Índice de figuras	162

1 RESUMEN

El impacto del uso de combustibles fósiles aumenta con la mayor demanda energética actual, con importantes consecuencias ambientales, políticas y económicas. Debemos concienciarnos de mantener nuestro entorno y fomentar un desarrollo sostenible, reduciendo el consumo de combustibles fósiles en la medida de lo posible.

La alternativa actual al petróleo en muchos de sus aprovechamientos son los biocombustibles, aunque también tienen sus detractores por causas en algunos casos justificadas, cuando su cultivo obstaculiza el uso de esas extensiones para alimentos. Por ello, este estudio se centra en la obtención de biocombustible de biomasa residual, que se obtiene como subproducto de otros aprovechamientos y no interfiere en el consumo humano. Pocos estudios se han enfocado sobre el uso de los bioaceites generados en el proceso de pirólisis, que involucran menores tasas de polución que otras alternativas energéticas.

En este trabajo se presenta un Proyecto de Tesis Doctoral registrado en el Programa de Doctorado de Ingeniería de Biosistemas de la Universidad de León que involucra, además de a ésta, a la Universidad de Extremadura y a la Academia Básica del Aire.

El trabajo de investigación consta de varios apartados:

- Comienza con la obtención de bioaceites a partir de biomasa residual, provenientes de planta de cardo y orujillo de aceituna a partir de un proceso de pirólisis y un proceso de gasificación industrial respectivamente. La fracción líquida obtenida supone entre un 30% y un 40% en masa del total de los productos de la pirólisis.
- Seguidamente el bioaceite obtenido se trata mediante diversos procesos: para el aceite de cardo se lleva a cabo una extracción con solventes orgánicos para reducir su contenido en humedad mejorando su poder calorífico, y para el aceite de orujillo de aceituna se procede con una emulsificación con ultrasonidos y adición de surfactante para mejorar la miscibilidad con el combustible fósil y procesos de hidrogenación para reducir su contenido en oxígeno, lo que además mejora su miscibilidad y reduce su viscosidad.
- Posteriormente se realizan pruebas en diversas máquinas térmicas que usan diferentes combustibles derivados del petróleo (queroseno, gasóleo y fuel óleo) para aumentar el alcance posible del uso del biocombustible pirolítico, estudiando el comportamiento del biocombustible obtenido mezclado con combustible fósil en diferentes proporciones. Las máquinas térmicas donde se realizaron las pruebas son: un motor a reacción a escala de fabricación propia (ciclo Brayton), simulando el desempeño del biocombustible en sustitución parcial del queroseno para motores de turbina de aviación y turbinas de gas para co-generación; un motor de gasóleo de automoción

(ciclo Diesel) cuyos resultados positivos confirmaron la viabilidad del uso de biocombustible para diversos métodos de transporte marítimo y terrestre, así como para maquinaria industrial y generadores de corriente que utilicen igualmente motores de ciclo Diesel; se realizaron pruebas en una caldera de queroseno (parafina líquida) y finalmente se probó en sustitución total del combustible fósil para la fabricación de bioexplosivos tipo ANFO.

Con ello se intenta comprobar la viabilidad del uso del biocombustible pirolítico para aumentar el alcance posible de fuentes de energía alternativas al petróleo para diferentes medios de transporte (aéreo, marítimo y terrestre) además de explotaciones industriales (máquinas térmicas industriales y calderas) y otros usos energéticos (turbinas de co-generación y generadores diésel), ampliando su uso incluso para la sustitución total de combustibles fósiles en la fabricación de explosivos ANFO con base biológica para minería y voladuras civiles.

Los resultados a priori son satisfactorios, acercándose al desempeño ofrecido por el combustible fósil en la mayoría de los casos. Sin embargo, conviene mejorar ciertas características del bioaceite ya que el uso de este biocombustible pirolítico sin haber sido tratado puede afectar a la fiabilidad de las mecánicas, provocando posibles averías en las bombas y otras partes del sistema de alimentación de combustible. Para solucionar estos problemas, se somete el bioaceite a procesos de emulsificación que reducen su viscosidad y mejoran su miscibilidad con el combustible fósil, y tratamiento de desoxigenación que permiten reducir el poder corrosivo del bioaceite, mejorar su estabilidad y reducir los compuestos oxigenados. Ambos procesos suponen una optimización importante para poder utilizar el bioaceite en las máquinas térmicas citadas con mayores garantías.

2 INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la demanda energética actual (especialmente el aumento en tráfico aéreo) hace disparar las emisiones contaminantes, dañinas para nuestro planeta y toda la vida que en él habita. Para preservar nuestro entorno debemos reducir contaminantes en el medio ambiente previniéndolos desde su origen, es decir, realizar los procesos químicos necesarios en el mundo actual (como los que se dan en máquinas térmicas de extendido uso) minimizando la utilización y la emisión residual de productos perjudiciales para el ser humano y para el medio ambiente.

La inmensa mayoría de toda la energía para el transporte se obtiene actualmente del petróleo no renovable. En España, además, ese petróleo es necesario importarlo debido a que nuestro país no dispone de yacimientos para extraer el oro negro, con lo cual el problema se agrava.

El agotamiento de los yacimientos de petróleo, el continuo crecimiento del consumo de energía motivado por el desarrollo de economías emergentes (China, India, países del Este...), problemas geopolíticos en los países productores de petróleo, la subida continua del precio del petróleo y gas natural, así como graves problemas medioambientales derivados de la utilización de estos combustibles fósiles, han motivado la aparición en la UE y en muchos países desarrollados de excelentes incentivos para el desarrollo de recursos de energía renovables⁽¹⁾.

Desde hace unos años se vienen evidenciando los inconvenientes relacionados con los combustibles convencionales (fósiles) que actualmente abastecen a los medios de transporte como son el transporte terrestre, la aviación y el transporte marítimo, además de los motores térmicos y quemadores/calderas ampliamente utilizados en la industria y el sector de producción energético mediante fuentes no renovables (centrales térmicas con o sin cogeneración).

El uso de estos combustibles fósiles tiene consecuencias directas que se reflejan en los fenómenos climáticos, geopolíticos y económicos que suceden actualmente, destacando por su gran importancia:

- El calentamiento global como consecuencia de las emisiones de CO₂, como resultado de la combustión de los combustibles fósiles.
- La dependencia del sistema energético de los países productores de los combustibles tradicionales, encontrándose de manera muy concentrada en unos pocos de ellos, razón por la cual provocan una inestabilidad en su precio, ocasionando una inevitable escasez en un futuro a corto o medio plazo de estos combustibles mencionados.

Habida cuenta de los conocidos nocivos efectos ambientales asociados a la explotación de combustibles fósiles, está claro que debe desarrollarse un nuevo escenario energético, que suponga una creciente contribución de las fuentes de energía sostenibles⁽²⁾.

Para mitigar en parte estos problemas se han estudiado nuevas alternativas, alguna consistente en el reemplazo total o parcial de estos combustibles. Los biocarburos pueden ser una alternativa para solventar una gran parte de la demanda energética en medios de transporte tanto terrestre, marítimo y aéreo, además de los utilizados en el sector industrial y energético. Además, el elevado coste de los combustibles fósiles y sus efectos en la contaminación ambiental han llevado a algunos países a intensificar la búsqueda de combustibles y fuentes de energía alternativas, de modo que sean más baratos, que permitan reducir las emisiones de gases contaminantes y que sean energéticamente rentables⁽²⁾.

Existen sustancias orgánicas de desecho que son susceptibles de ser convertidas en combustibles. Uno de esos recursos renovables a partir del cual se pueden obtener biocombustibles es la biomasa. Sustancias residuales de origen orgánico, no aptas para el consumo humano, con alto contenido en celulosa, azúcares o grasas, han sido investigadas con el fin de obtener biocombustibles totalmente viables para sustituir los combustibles derivados del petróleo tras una serie de modificaciones y adaptaciones⁽³⁾.

Estos combustibles sintéticos de origen orgánico presentan además otras ventajas respecto al uso de combustibles fósiles en cuanto a emisiones de CO (monóxido de carbono) y CO₂ (dióxido de carbono) y GHGs (“Greenhouse gases” o gases invernaderos en sus siglas en inglés). Su bajo contenido en sulfuros los mantiene fuera de las tasas de bonos de emisión que cada país puede generar. A su vez el uso de estos biocombustibles genera bonos de dióxido de carbono, contribuyendo así a reducir la emisión de sustancias nocivas para la capa de ozono y el medio ambiente, sumado a que además de que eso promueve el empleo en las zonas rurales⁽⁴⁻⁶⁾.

De los procesos termoquímicos disponibles para la producción de biocombustibles, la pirólisis es especialmente atractiva porque se basa en metodologías bien establecidas y produce una gama de compuestos que podrían integrarse en la infraestructura existente⁽⁷⁻¹²⁾.

El aceite de pirólisis, también conocido como bio-aceite o fracción líquida convertida a partir de biomasa residual y materiales de desecho, es un potencial sustituto del petróleo para generar energía renovable y procesar calor⁽¹³⁾. El bioaceite puede sustituir al fuel oil pesado (HFO), al fuel oil ligero (LFO), al queroseno y al gas natural en una amplia gama de máquinas térmicas, incluidas calderas, turbinas de gas y otros dispositivos de calefacción y generación de energía. Algunos bioaceites pirolíticos incluso podrían cumplir los requerimientos exigibles a los combustibles para motores a reacción para aviación⁽¹⁴⁾. Si bien, las posibilidades de un reemplazo total sin un tratamiento adicional son poco probables, debido a que el uso de combustibles formados con base de aceites residuales o de origen agrícola pueden presentar algunos inconvenientes: el aceite biológico es un producto ácido (pH 2–3) y térmicamente inestable que contiene una alta proporción de agua y compuestos oxigenados⁽¹⁵⁾. Cabe añadir

que dichos inconvenientes son a priori salvables mediante procesos de secado, desoxigenación y adición de aditivos y compuestos que estabilizan el punto de congelación. Se han estudiado diferentes posibilidades para optimizar el bioaceite desde hace años: Elliott et al.⁽¹⁶⁾ catalogaron los estudios realizados hasta el momento a nivel internacional acerca de diferentes métodos térmicos de obtención de bioaceite a partir de biomasa proveniente de madera principalmente (pirólisis, licuefacción) y su posterior optimización (craqueo catalítico). Más recientemente Choudhary y Phillips⁽¹⁷⁾ investigaron sobre los diferentes procesos de optimización de bioaceites, considerando bioaceites obtenidos mediante pirólisis y mediante licuefacción a alta presión (este último proceso si bien obtiene aceites de mayor calidad conlleva un alto consumo de hidrógeno, mayor tiempo de residencia y mayor presión), y diversos métodos de optimización: extracción con disolventes orgánicos, hidrotatamiento a baja temperatura, craqueo catalítico e hidrodeshoxigenación. Cheng et al. igualmente, han investigado sobre la optimización del bioaceite obtenido de pirólisis de serrín de pino extraído mediante procesos de hidrodeshoxigenación⁽¹⁸⁾, comprobando que dichos procesos suponen una disminución de la proporción de sustancias oxigenadas y un aumento de la proporción de hidrocarburos de interés del bioaceite optimizado tras la hidrodeshoxigenación. Ambos hechos son de especial relevancia para mejorar las propiedades del biocombustible, por lo que en nuestra investigación también se realizarán procesos de hidrodeshoxigenación como los previamente investigados dadas las mejoras que dicho proceso conlleva. Ello supone que se podrían sustituir proporciones significativas de queroseno, gasóleo y fuel óleo por bioaceites de este tipo.

La industria conservante de la madera en los países desarrollados está también interesada en encontrar productos derivados de los residuos a bajo coste y medioambientalmente aceptables, que puedan ser sustitutos de los combustibles actuales o sean sustancias químicas de interés industrial⁽⁶⁾. La descomposición pirolítica de madera produce un gran número de productos químicos, además de los que pueden ser usados como sustitutos de los combustibles convencionales.

El bioaceite pirolítico, como combustible limpio, tiene varias ventajas medioambientales sobre los combustibles fósiles⁽¹⁴⁾. Los bioaceites son neutros en CO₂ y gases de efecto invernadero y, por lo tanto, pueden generar créditos de CO₂ sin emisiones de SO_x⁽¹³⁾ ya que las plantas de biomasa contienen insignificantes cantidades de azufre. Por tanto, el bioaceite no está sujeto a tasas de SO_x. Además, las emisiones de NO_x generadas por los aceites biológicos se han cuantificado hasta en un 50% más bajo que las del combustible derivado del petróleo en una turbina de gas^(19, 20). Ciertos compuestos polares del bioaceite provocan que no sea totalmente miscible con combustibles fósiles (apolares), además de que la tensión superficial del bioaceite puede acrecentar esta característica. Los procesos de emulsificación consisten en la mezcla de fluidos inmiscibles de manera más o menos homogénea, mediante la adición de sustancias que reduzcan la tensión superficial o sustancias y procesos que permitan que dichas sustancias inmiscibles en un principio se puedan mezclar de la manera más homogénea posible. Yang et al. observaron que el aumento de la proporción de aceite proveniente de cáscara de café pirolizado a 700 K en un reactor de lecho fluidizado, mezclado con combustible diesel a

través de la emulsificación en un motor diesel de un solo cilindro, aunque produjo un humo más denso, resultó en una reducción de las emisiones de NO_x ⁽²⁰⁾, afirmaron también que el carácter ácido del bioaceite puede comprometer la resistencia a la erosión de las piezas en contacto. A mayores proporciones de bioaceite, aunque supuso una reducción del poder calorífico debido principalmente al contenido de agua, esta misma humedad añadida supuso que mejorasen características de la combustión, como previamente se había confirmado⁽²¹⁾. Las emisiones de SO_x generadas durante la combustión del aceite biológico son insignificantes⁽²²⁾, mientras que las emisiones de NO_x son un compendio de la debida al nitrógeno existente en la composición del bioaceite y a la formación de NO_x por causas térmicas (las menores temperaturas de combustión del bioaceite reducen la producción de NO_x)⁽²³⁾.

El bioaceite obtenido localmente y renovable puede ser producido en países con grandes volúmenes de residuos orgánicos. Al ser los biocombustibles pirolíticos más limpios y causar menos polución que los combustibles fósiles^(24, 25) podemos confirmar por lo tanto que la conversión termoquímica de biomasa (pirólisis, gasificación, combustión) es una forma no-nuclear prometedora de energía del futuro⁽²⁶⁾.

Igualmente, las líneas aéreas líderes de muchos países están considerando los biocombustibles como una fuente de energía alternativa debido al aumento del precio del queroseno junto con las emisiones inevitables durante el proceso de combustión.

Los biocombustibles se consideran una fuente de energía alternativa para satisfacer una fracción significativa de la demanda de energía relacionada con todos los sistemas de transporte terrestre, marítimo y aéreo. En particular, el biodiesel y el bioetanol se usan actualmente en motores diésel y en motores de encendido por chispa como los usados para el transporte terrestre y marítimo^(27,28), respectivamente, mientras que los bioquerosenos son adecuados para sistemas de transporte aéreo, siempre que tengan un alto poder calorífico y un bajo punto de cristalización. Trabajos anteriores han versado sobre el uso de biocombustibles para alimentar diferentes tipos de máquinas térmicas con resultados satisfactorios, como turbinas de gas donde concluyeron que es viable el uso de bioaceite pirolítico en sustitución parcial del combustible fósil debido a la necesidad de optimización del bioaceite por sus características erosivas y componentes que pueden afectar a la durabilidad de las piezas mecánicas^(29, 30) y motores diésel donde se probaron aceites pirolíticos crudos con y sin emulsificantes, dando mejor resultado los bioaceites emulsificados en cuanto a rendimiento y estabilidad del combustible final^(20, 31). Chiamonti et al. probaron aceites pirolíticos con 4 procedencias y métodos diferentes: de roble canadiense mediante reactor de lecho transportado, de madera de haya en el mismo reactor, de pino californiano en reactor de lecho burbujeante y de madera de pino en reactor de cono rotante; mientras que Yang et al. realizaron las pruebas con aceite pirolítico de residuo de cáscara de café obtenido en un reactor de lecho fluidizado.

Se están explorando alternativas fiables para sustituir el queroseno de aviación para cumplir con la condición de sostenibilidad con una menor huella de carbono. Algunos bioaceites

pirolíticos podrían cumplir dichos requisitos y, por lo tanto, podrían ser adecuados para alimentar motores a reacción de aviones. Otra opción es considerar el uso de bioaceites obtenidos de un proceso de gasificación. Aunque el uso de bioquerosenos a día de hoy no puede sustituir totalmente al queroseno tradicional, la intensificación de las acciones que involucran pruebas experimentales, caracterización y otros aspectos relacionados con estos biocombustibles es un tema de interés en la materia. El uso de bioaceite crudo requiere modificaciones específicas del motor a reacción, principalmente debido a su alta acidez y viscosidad y una lubricidad más baja que los combustibles habituales⁽³²⁾. Los principales elementos que podrían verse afectados son la bomba de combustible, inyectores y sistema de alimentación asociado⁽³³⁾, aunque alguno de los componentes del bioaceite como óxidos de metales alcalinos y calcio pueden ser responsables de la degradación de las piezas de la turbina⁽²⁹⁾.

Los bioaceites pirolíticos pueden mezclarse con gasóleo convencional^(12, 19, 27, 32, 34) también. Igualmente, el uso de aceite vegetal sin tratar en motores alternativos puede desembocar en una serie de problemas: puede ser causa de una menor fiabilidad mecánica por su menor lubricidad y por favorecer la formación de depósitos de carbono, altera drásticamente la estructura de rocío que sale de los inyectores debido a su alta viscosidad, aumentando la formación de depósitos de carbono y diluyendo el lubricante^(35, 36). Se pueden paliar algunos de estos efectos con un calentamiento previo del combustible antes de ser inyectado, pero se hace imperativo buscar una solución definitiva a estos problemas por lo que el procesamiento posterior del bioaceite es una necesidad.

Existen estudios experimentales que incluyen la caracterización de emulsiones (obtenidas mediante la adición de diferentes tipos de surfactantes que reducen la tensión superficial de la interfase de las mezclas de bioaceite con combustible fósil, como son Tween 80 y Span 80 entre otros, procesos realizados a temperatura ambiente) a partir del aceite de pirólisis de biomasa^(20, 31). Dichos estudios han demostrado que el proceso de emulsificación es muy recomendable para mejorar las características de viscosidad, estabilidad a lo largo del tiempo y miscibilidad del bioaceite con el combustible fósil. Los surfactantes a utilizar pueden no ser solubles en el propio bioaceite, tan sólo tienen que ser solubles en el mismo solvente⁽³¹⁾.

Wu y Yang investigaron sobre un sistema de combustión con encendido por chispa para analizar las características de combustión de gotas multicomponentes de mezclas de queroseno y bioaceite proveniente de madera de cedro mediante pirólisis en reactor de lecho fluidizado en diferentes proporciones⁽³⁷⁾. Demostraron que se hace necesario mejorar ciertas características del bioaceite crudo si queremos utilizarlo en proporciones mayores del 10% con garantías, tanto para la fase acuosa (alto contenido en agua, susceptible de ser extraída la parte de interés) como para la parte oleaginosa del bioaceite (alta viscosidad, compuestos poco miscibles con el queroseno, compuestos propensos a dejar residuos por polimerización).

Por lo anterior, debemos estudiar procesos que puedan solventar estas cuestiones como pueden ser la extracción con disolventes orgánicos, emulsificación e hidrodeshidrogenación.

Mediante la extracción con disolventes orgánicos podemos separar la fracción de interés, diferenciando la fase oleosa de la fase acuosa. El proceso de emulsificación supone una reducción de la viscosidad de las mezclas de bioaceite y combustible fósil y un mejor aprovechamiento del bioaceite.

Para mejorar las propiedades de conservación y estabilidad se pueden eliminar los compuestos oxigenados, el proceso de hidrodeshidrogenación es un método efectivo para optimizar el bioaceite: utilizando hidrógeno a presión se pueden transformar los compuestos oxigenados en hidrocarburos en presencia de catalizadores heterogéneos^(38, 39).

Las pruebas de biocombustibles realizadas en aviones hasta ahora han involucrado muestras de biocombustible provenientes de pirólisis y licuefacción de biomasa de segunda generación principalmente, mezcladas con queroseno de aviación. Las principales materias primas utilizadas para la producción de bioqueroseno son las siguientes⁽⁴⁰⁾:

- Aceites vegetales de *Jatropha*, *Camelina*, *Halophytes*, babasu, coco, etc
- Lignocelulosa como cardo, aceite de eucalipto, acacia, bosques y desechos agrícolas
- Micro y macroalgas
- Desechos orgánicos como el aceite de freír y el sebo.

La planta *Cynara cardunculus L.* (cardo) y el orujillo de aceituna han sido ampliamente estudiados⁽⁴¹⁾ como materias primas en el campo de los cultivos energéticos y también como precursores de otros materiales de valor agregado, y hasta se usaron semillas de cardo para obtener fracciones oleosas. En concreto, los trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación informaron sobre el uso de dicha planta como materia prima para biocombustibles mediante procesos de pirólisis y gasificación, que también incluyen biodiesel^(42, 43).

Existen varias iniciativas relevantes relacionadas con el uso de biocombustibles en el transporte aéreo desde 2008 y han involucrado una amplia lista de aerolíneas (*Virgin*, *Air New Zealand*, *Continental Airlines*, *Japan Airlines*, *KLM*, *Lufthansa*, *Iberia*, etc.). Las aeronaves fueron propulsadas por una mezcla de queroseno y diferentes fracciones de biocombustibles provenientes de la pirólisis o licuefacción de diferentes tipos de biomasa: de maní, babasu, *jatropha*, algas, *camelina* o residuos como desechos de aceite de cocina reciclado para lograr reducciones significativas en las emisiones de CO₂⁽⁴⁰⁾.

2.1 Impacto ambiental de la aviación

La aviación facilita el crecimiento del comercio internacional, del turismo y de las inversiones internacionales, y la conectividad de personas de todos los continentes. Es un pilar fundamental de la cada vez más globalizada economía mundial.

De acuerdo con la Organización de Aviación Civil Internacional (OACI), en el 2018 se transportaron 4.300 millones de pasajeros en 38 millones de vuelos y 51.800 rutas a nivel mundial. Esto representa 3,4% del Producto Bruto Global, de tal manera que si la industria del transporte aéreo fuera un país se encontraría en el lugar número 20 de la tabla, en función de su generación de riqueza, empleo e influencia⁽⁴⁴⁾.

Los beneficios socio-económicos que supone el transporte aéreo son importantes, pero no hay que olvidar su gran impacto medioambiental.

La operatividad de las aerolíneas supone aproximadamente el 2% del total de las emisiones de CO₂ que se produce en el mundo (más de 36.000 millones de toneladas al año).

Alrededor del 80 % del CO₂ de la aviación mundial se emite en vuelos de más de 1.500 kilómetros de distancia, para el que no existe otra opción alternativa práctica de transporte⁽⁴⁵⁾.

Por otro lado, el impacto ambiental de la aviación a nivel europeo aumenta proporcionalmente al crecimiento que ha experimentado el tráfico aéreo. El crecimiento anual del tráfico de pasajeros aéreos se estima en 4.1% promedio para los siguientes 12 años, lo que implica que para el año 2030 el número de pasajeros transportados será de 7,000 millones, que equivale a casi el total de la población mundial actual⁽⁴⁴⁾.

Las proyecciones indican que son poco probable futuras mejoras de la tecnología, que puedan equilibrar el efecto de crecimiento del tráfico.

Según la previsión del tráfico aéreo y del avance de la tecnología, se estima que las emisiones de CO₂ podrán aumentar en un 44%, aumentando desde las 144 millones de toneladas del año 2005 a 207 millones de toneladas para el año 2035⁽⁴⁶⁾.

Esta enorme cantidad de emisiones de CO₂ es una de las razones por las cuales gobiernos y empresas de todo el mundo se concentran en alcanzar una solución a este gran problema de la contaminación medioambiental. Cabe destacar que no es la única fuente de emisión de gases contaminantes: el transporte terrestre y la industria suponen igualmente una fuente importante de emisión de gases nocivos para el medio ambiente. Debemos intentar reducir las emisiones también para estos sectores.

2.2 Emisiones

Se entiende por contaminación a la presencia de elementos en un determinado medio ajenos a su composición, capaces de alterar las propiedades y la posibilidad de su utilización del medio en cuestión afectando negativamente al normal desarrollo de los procesos⁽⁴⁷⁾.

Es de especial relevancia la contaminación atmosférica, responsable del cambio climático y efectos nocivos en la salud de los seres vivos.

Según la EPA (United States Environmental Protection Agency), el término emisiones se utiliza para describir los gases y partículas que son emitidos por diferentes fuentes al aire atmosférico⁽⁴⁸⁾.

El funcionamiento de un motor térmico implica unas emisiones a la atmósfera. La reacción de oxidación del combustible durante el proceso de combustión con el aire atmosférico resulta en la formación de unos productos con contenido en carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno considerados como emisiones contaminantes.

2.2.1 Tipos de emisiones

Las emisiones contaminantes principales de un motor térmico son: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos sin quemar (HC), óxidos de azufre (SO_x) y partículas en suspensión y vapor de agua (H₂O).

La emisión de estos gases nocivos afecta a la calidad del aire, lo que puede suponer riesgos para la salud de las personas si se supera cierto nivel de concentración en la atmósfera. Es importante por lo tanto indicar los efectos de cada uno de estos compuestos químicos y su fuente de emisión.

- Dióxido de Carbono (CO₂): gas incoloro más pesado que el aire formado por la combinación de un átomo de carbono y dos de oxígeno, que se produce en las combustiones y que es uno de los principales causantes del efecto invernadero⁽⁴⁹⁾. Se produce como resultado directo de la quema de hidrocarburos, con lo que está relacionado con la cantidad de combustible consumido, por lo que sólo puede reducirse disminuyendo la cantidad de combustible consumido mediante la mejora en la eficiencia global del motor o del propio combustible.
- Monóxido de Carbono (CO): gas inodoro, incoloro e insípido, no produce irritación al ser respirado. Muy venenoso en altas concentraciones por lo que afecta muy negativamente a la calidad del aire local. Resulta de la combustión incompleta del combustible⁽⁵⁰⁾.
- Óxidos de Nitrógeno (NO_x): Las emisiones de óxidos de nitrógeno (óxido nítrico NO y dióxido de nitrógeno NO₂) están directamente relacionadas con la temperatura de la

llama en la cámara de combustión, que a su vez varía con la proporción de la mezcla aire-combustible y la presión en la cámara de combustión. El NO provoca problemas pulmonares y algunas especies de plantas expuestas a los óxidos de nitrógeno sufren diferentes afecciones y pérdidas de producción. En cambio el NO₂ es un gas inocuo para el ser humano, pero presenta un potente efecto invernadero, superior en unas 230 veces superior al del CO₂⁽⁵¹⁾. Los óxidos de nitrógeno favorecen la destrucción del ozono en la estratosfera y generan un aumento en la producción de ozono en la troposfera (favoreciendo así el calentamiento global). Por otra parte, facilitan la descomposición de metano, que es un gas de efecto invernadero. Entra en la categoría de gas con efecto invernadero al considerarse que el efecto negativo sobre el calentamiento que supone la destrucción de metano es menor que el efecto positivo que ocurre con la creación de ozono⁽⁵²⁾.

- Óxidos de Azufre (SO_x): Se generan a partir del azufre contenido en el combustible, que supone entre un 0.04 y 0.05% en masa⁽⁵¹⁾. Afectan a las vías respiratorias, siendo más acusados sus efectos al actuar en conjunción con otros contaminantes y con la humedad, sobre todo en niños y personas sensibles. Junto con los óxidos de nitrógeno son responsables de la lluvia ácida. La lluvia ácida presenta un pH de entre 4 y 4.5, cuando la lluvia normal se sitúa en torno al 5.6, afectando a ecosistemas, a la salud humana y a diversos materiales⁽⁵²⁾. Los SO_x tienen un efecto neutro sobre el calentamiento global.
- Hidrocarburos sin quemar (HC): al igual que los monóxidos de carbono son productos de la combustión del carburante parcialmente oxidados, cuya oxidación total da lugar al CO₂. La oxidación depende de distintos factores como son la temperatura, la presión, riqueza de la mezcla y del tiempo de permanencia. Los hidrocarburos sin quemar pueden formar ozono (O₃) al reaccionar con los NO_x en presencia de radiación solar. La producción de estos contaminantes se da sobre todo durante el funcionamiento al ralentí del motor.

En la *Figura 2.1* se muestran los distintos niveles de hidrocarburos sin quemar durante las diferentes fases de operación de un motor de aviación.

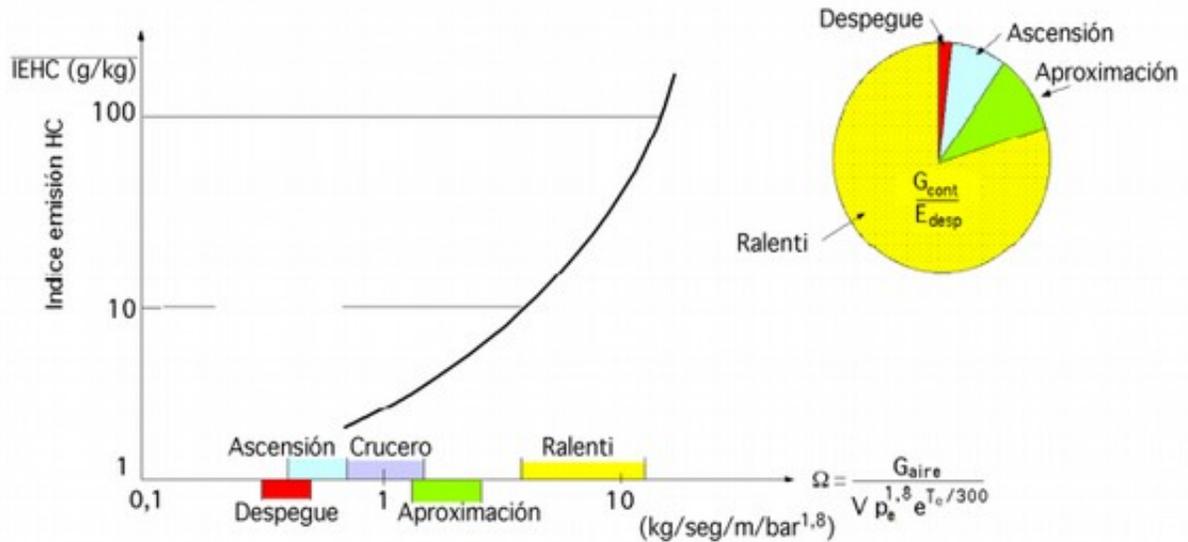


Figura 2.1. Índice de emisión HC. Fuente SENASA ⁽⁵¹⁾

- Partículas en suspensión y de hollín: potencian los efectos nocivos del resto de los contaminantes, facilitando que se produzcan reacciones químicas que generan contaminantes secundarios, por lo general más peligrosos. Son muy peligrosas para la salud humana. La formación de partículas depende de las presiones y temperaturas en la cámara de combustión, así como de la relación aire-combustible. A potencias medias o altas es cuando tiene lugar la mayor tasa de formación de estas partículas⁽⁵¹⁾.
- Vapor de agua (H₂O): además del ya citado CO₂, en toda reacción química de combustión en las máquinas térmicas atmosféricas también se genera vapor de agua. Tiene una gran repercusión en la atmósfera, concretamente en la estratosfera donde puede tener un efecto en el calentamiento global significativo, aunque aparentemente la producción de agua parezca algo insignificante para el medio ambiente⁽⁵³⁾.

2.2.2 Gases de efecto invernadero

El fenómeno denominado efecto invernadero se da de manera natural, y es esencial para la existencia del ser humano. Dicho fenómeno provoca que la temperatura del planeta se mantenga al retener parte de la energía solar reflejada en la superficie de la tierra, evitando que escape de la atmósfera.

Gas de efecto invernadero es un gas que absorbe y emite radiación infrarroja térmica en una atmósfera. Los principales gases de efecto invernadero en nuestra atmósfera según el Protocolo de Kioto⁽⁵⁴⁾ son: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆). En la *Figura 2.2* se puede observar la distribución de las emisiones de estos gases en el 2018.

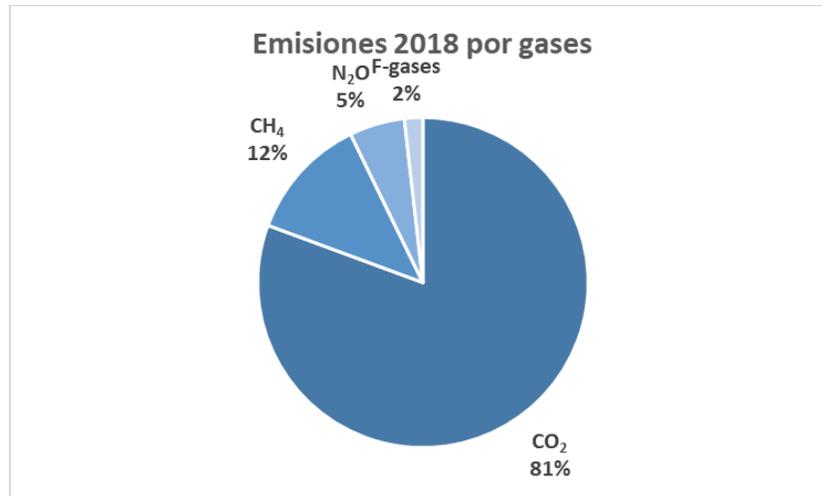


Figura 2.2. Emisiones 2018 por gases⁽⁵⁵⁾

Sin la presencia de estos gases, la temperatura media en la tierra sería de -18 °C en vez de los actuales 15 °C. En el sistema solar, las atmósferas de Venus, Marte y Titán también contienen gases que producen efecto invernadero.

La cantidad de gases de efecto invernadero en la atmósfera está directamente relacionada con la temperatura del planeta, debido a la energía que son capaces de atrapar este tipo de gases.

Este efecto se empezó a apreciar con la revolución industrial, pero en las últimas décadas el incremento de los gases se está acelerando⁽⁵⁶⁾. En la *Figura 2.3* se puede ver la proporción de emisiones por sectores durante el año 2018.

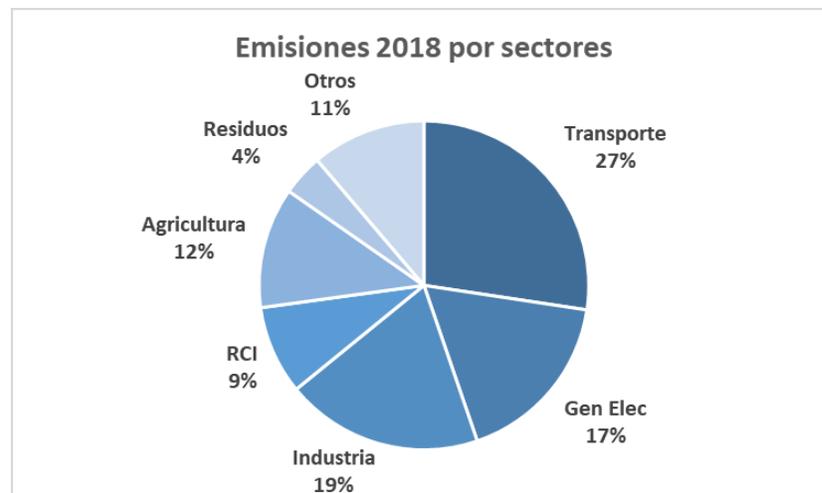


Figura 2.3. Emisiones por sectores durante el año 2018⁽⁵⁵⁾

La siguiente *Figura 2.4* muestra los efectos de calentamiento y enfriamiento de las distintas emisiones en las capas de la atmósfera. El símbolo de interrogación muestra la incertidumbre sobre el efecto de elementos que no están suficientemente definidos⁽⁵¹⁾.

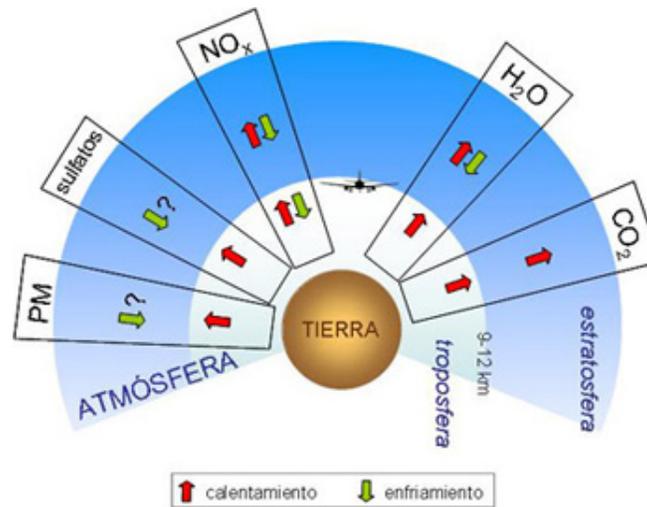


Figura 2.4. Efectos sobre la atmósfera de las emisiones⁽⁵¹⁾

2.2.3 Calentamiento global

El aumento de emisiones causado por la creciente demanda energética son ejemplos de elementos que contribuyen a cambiar el clima.

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero se han incrementado desde la era pre-industrial, debido principalmente al crecimiento económico y demográfico, y a día de hoy son más altas que nunca. Esto supone unas concentraciones atmosféricas de CO₂, metano y óxidos de nitrógeno sin precedentes en al menos los últimos 800.000 años. Sus efectos han sido detectados a través del sistema climático y son la principal causa del calentamiento global observado desde mediados del siglo XX⁽⁵⁷⁾.

La atmósfera y el océano se han calentado desde la década de los 50, los volúmenes de nieve y hielo han disminuido y el nivel del mar se ha elevado a una velocidad que no ha tenido precedentes incluso en miles de años.

A continuación, la *Figura 2.5* muestra una comparación del incremento en la temperatura superficial global (línea roja) y la energía del Sol recibida por la Tierra (línea amarilla) en w/m² desde 1880 hasta el año 2018.

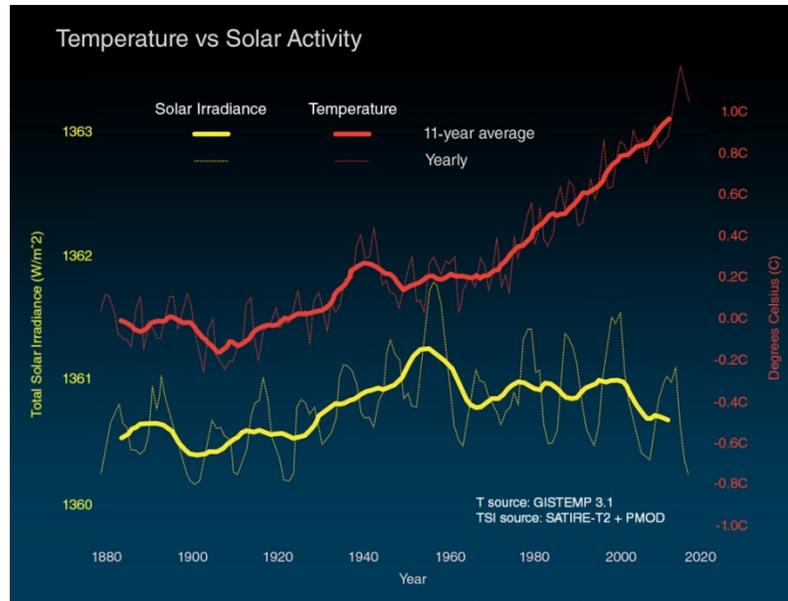


Figura 2.5. Comparación del incremento en la temperatura superficial global y la energía del Sol recibida por la Tierra⁽⁵⁸⁾

Se puede diferenciar claramente la tendencia creciente de la temperatura en el último siglo, aumentando casi en 0.8 °C

Este aumento de temperatura ha sido aún mayor en los últimos años. Según fuentes de la NASA estos son los 5 años más cálidos en los últimos 100 años a nivel mundial⁽⁵⁹⁾.

Además, el volumen de hielos marinos ha disminuido de forma considerable.

La Figura 2.6 a continuación muestra superficie media anual de hielo marino del Ártico ha disminuido durante el periodo 1979-2012 en un rango del 3.5% al 4.1% por decenio⁽⁵⁷⁾.

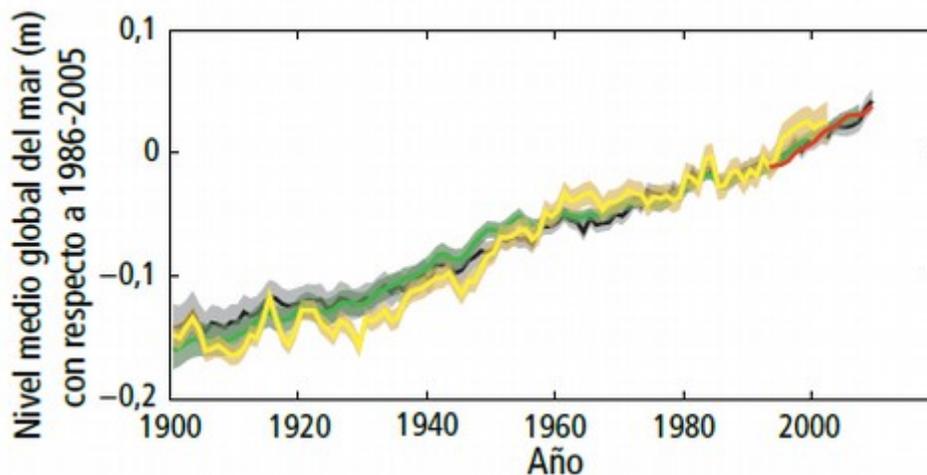


Figura 2.6. Promedio global del cambio del nivel del mar⁽⁵⁷⁾

Si no ponemos remedio, la temperatura del planeta probablemente continuará aumentando a lo largo del siglo XXI debido a la emisión continua de gases de efecto invernadero, aumentando la probabilidad de impactos graves e irreversibles para los sistemas naturales y la humanidad.

Por ello todas las naciones del mundo deben adaptarse para hacer frente a los impactos inevitables del cambio climático, así como tomar medidas que contribuyan a eliminar de forma gradual los factores que intervienen en el cambio climático. Las medidas de adaptación y la mitigación son complementarias, que ayudan a reducir y manejar los riesgos del cambio climático.

En el siguiente apartado nos centraremos en el uso de combustibles alternativos como medida para mitigar el cambio climático, lo que además supone una serie de ventajas económicas, sociales y geopolíticas añadidas.

2.3 Biocombustibles

El aumento de emisiones de CO₂ y otros gases contaminantes debido al consumo de los combustibles fósiles están empeorando gravemente la calidad del aire de nuestro planeta. Es necesario utilizar nuevas energías menos contaminantes para mitigar los efectos negativos de las emisiones asociadas al mundo desarrollado como, por ejemplo, nuevos combustibles más limpios y cuya producción sea lo más sostenible posible.

Los biocarburantes o biocombustibles son combustibles líquidos o gaseosos producidos a partir de materia orgánica biodegradable (biomasa) que no se encuentra en estado fósil con valor energético.

Se pueden diferenciar varios tipos de biocombustibles, clasificados según la materia prima de la que provienen y la tecnología empleada para su obtención. A día de hoy distinguimos cuatro generaciones de biocombustibles⁽⁶⁰⁾:

- Primera generación

Materia prima de origen agrícola. Se usan las partes alimenticias de las plantas con alto contenido en almidón, aceites y azúcares. Se pueden utilizar igualmente aceites de desecho doméstico, desperdicios orgánicos sólidos y grasas animales.

Los métodos utilizados para la producción de biocombustibles de primera generación es la fermentación para azúcares y carbohidratos, obteniendo como productos etanol, metanol y n-butanol; procesos de transesterificación en aceites y grasas para producir biodiésel; y digestión anaerobia para los desperdicios orgánicos obteniendo así biogás.

Los biocombustibles de primera generación presentan una serie de ventajas como son su facilidad de procesamiento y sus mínimas o nulas emisiones de gases de efecto

invernadero. Sin embargo, su desventaja principal es el aprovechamiento de los recursos alimenticios para otro fin que no es la alimentación.

- Segunda generación

En este caso la materia prima de la que se parte para este tipo de biocombustibles son los residuos agrícolas o forestales con grandes cantidades de celulosa en su composición. Los sistemas de producción son más complicados y consisten normalmente en la gasificación del carbón y de la materia lignocelulósica, obteniendo un combustible líquido (por ejemplo, etanol o alcohol etílico).

Ventajas de los biocombustibles de segunda generación:

- Necesitan menos recursos para su producción que los biocombustibles de primera generación, desde agua y terrenos hasta fertilizantes y pesticidas.
- La energía producida es mucho mayor en comparación con los biocombustibles de primera generación.
- No presentan competencia con la industria alimenticia al ser materias primas no comestibles.
- Pueden ser originados en terrenos no agrícolas.
- Pueden servir para poder recuperar terrenos erosionados.

Como desventaja se puede destacar la poca disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero durante su procesamiento debido a las necesidades energéticas que conllevan los procesos de obtención, con respecto a los de primera generación.

- Tercera generación

Se parte de materias primas vegetales no alimenticias, de rápido crecimiento y de densidad energética elevada. A este tipo de materia prima se le denomina cultivos energéticos. Se pueden utilizar árboles, pastos perennes, y plantas de crecimiento rápido, y las algas verdes y verde-azules. La tecnología de producción sigue desarrollándose, aunque ya se ha logrado producir biodiésel y etanol.

Como ventajas presentan la absorción de CO₂ atmosférico para su producción y un balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero. El uso de tierras de cultivo de alimentos para sembrar las plantas son su desventaja principal, excepto las algas verdes para las que no es aplicable lo anterior.

- Cuarta generación.

Biocombustibles producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas. Para la obtención del producto se emplea CO₂ o alguna otra fuente de carbono.

Aunque esta generación de biocombustibles aún se encuentra en desarrollo, se sabe que se puede producir etanol de esta manera.

2.3.1 Biocombustibles en España

En 2006 los estados miembros de la UE acordaron reducir las emisiones de carbono en un 95 % para el año 2050 (en comparación con los niveles de 1990). Desde entonces, a lo largo de todo el continente se ha legislado mucho para promover las industrias de biocombustibles⁽⁶¹⁾.

En diciembre de 2015 España aprobó el Real Decreto 1085/2015 de fomento de los biocarburantes en el sector del transporte. El objetivo fue combinar al menos un 8,5% de biocombustible con la gasolina y el gasóleo para el año 2020. Se inició con el 4,3 % en el 2016 como objetivo mínimo obligatorio, con idea de ir escalando paulatinamente hasta alcanzar la meta al final en 2020. Esto debería proporcionar la suficiente flexibilidad a los minoristas como para ajustarse a los precios haciendo frente a las posibles variaciones en la demanda.

Un informe emitido por el Grupo de Economía Energética de la Universidad Tecnológica de Viena (Austria), recomienda que para cumplir con el objetivo fijado por la UE, el consumo de biocarburantes en España debería multiplicarse por tres, si se quiere satisfacer que el 20% la demanda energética española sea cubierta por biocombustibles para el año 2020⁽⁶²⁾.

Para poder alcanzar los objetivos previstos por el Gobierno español en los próximos 10 años, el PANER (Plan de Acción Nacional de Energías Renovables) considerará beneficiar al sector de los biocarburantes con las medidas de apoyo oportunas e impulsando las energías renovables⁽⁶³⁾.

- Alternativa energética

Un informe elaborado por los expertos de la Comisión Europea (European Expert Group on Future Transport Fuels) sostiene que en el horizonte del año 2050 es posible sustituir los combustibles fósiles por otros sostenibles como los biocarburantes y la electricidad⁽⁶⁴⁾. Se están adoptando medidas para reducir hasta en un 75% las emisiones de CO₂ por km de vuelo y por pasajero para el año 2050 respecto al 2000 como se puede comprobar en la *Figura 2.7*, exigiendo que para ese año al menos el 40% del combustible para aviación provenga de fuentes renovables⁽⁶⁵⁾.

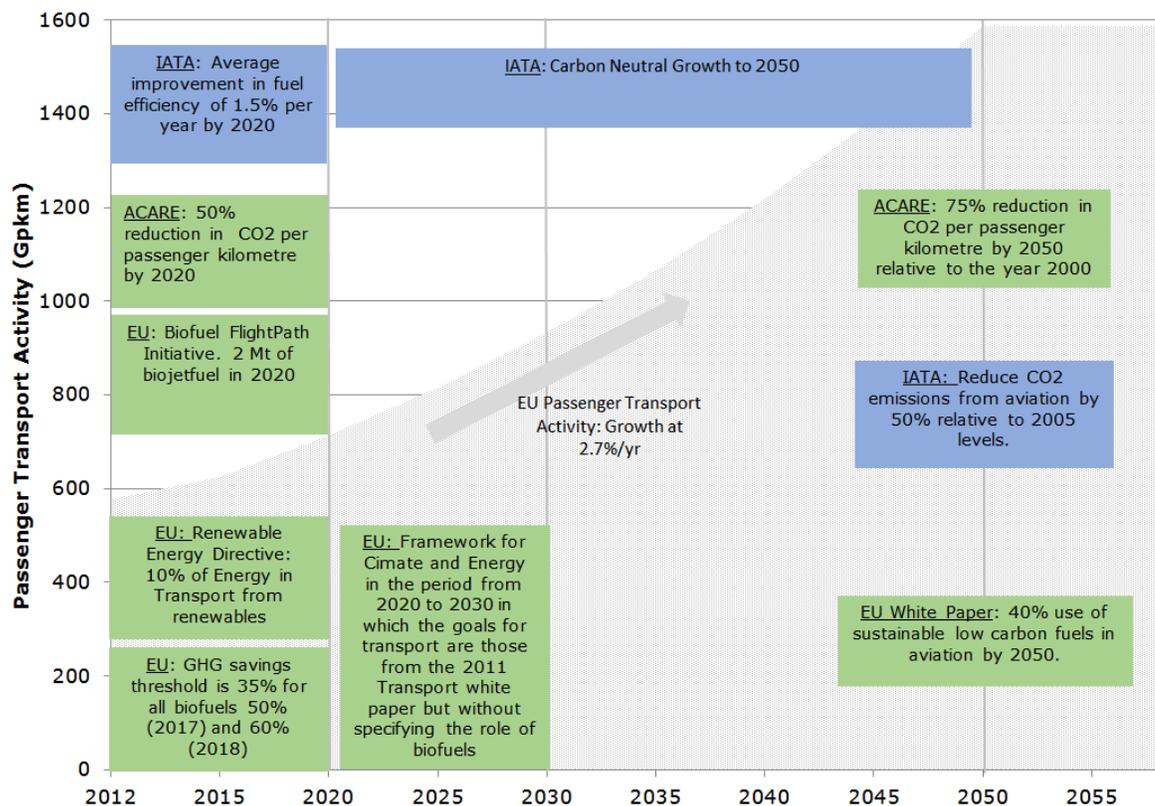


Figura 2.7. Horizonte de las políticas Europeas (verde) y Globales (azul) hasta el año 2050⁽⁶⁵⁾

Por lo tanto, la apuesta por las energías renovables cobra fuerza, no sólo como la medida necesaria para reducir los efectos del cambio climático, sino como estrategia para contribuir a aminorar la dependencia energética, contribuyendo además a generar empleos netos.

2.3.2 Biocombustibles y Sostenibilidad. Ventajas del uso de biocombustibles

El aprovechamiento de los biocombustibles conlleva una serie de ventajas innegables como son: la reducción de la dependencia del petróleo y de combustibles extranjeros, la creación de nuevos puestos de trabajo, el impulso al desarrollo de energías alternativas, el incremento de la actividad económica y fundamentalmente el cuidado del medio ambiente. Además, es una potencial solución al problema energético del País, y el futuro del sector agrícola no exportador al darle un nuevo impulso a una gran superficie de hectáreas en desuso y proporcionar valor añadido a residuos forestales. También cabe destacar que, la producción de biocombustibles, puede originar nuevos productos y un crecimiento potencial de negocios. Adicionalmente, los biocombustibles pueden ser fabricados a partir de muchos materiales diferentes y renovables, a diferencia de los combustibles derivados del petróleo.

La cantidad de CO₂ emitida por los biocombustibles es similar a las de los combustibles fósiles, pero éste carbono emitido por los biocombustibles lo fijó la masa vegetal de la

atmósfera a través del proceso de la fotosíntesis. Así podemos hablar de un “ciclo de carbono”, donde el CO₂ emitido a la atmósfera durante la combustión, vuelve a ser fijado y dando lugar a un ciclo de balance cero en lo que a emisiones se refiere, al no haber un aumento del CO₂ atmosférico debido a la combustión de biomasa y sus derivados.

El ciclo descrito de balance neutro contrasta con lo que sucede al quemar combustibles fósiles, que conlleva volver a liberar a la atmósfera en forma de CO₂ carbono que había sido fijado hace miles de millones de años, aumentando su concentración en la atmósfera y acrecentando el efecto invernadero y con ello el calentamiento global.

En cuanto se extienda el uso de la tecnología, el precio de los biocombustibles podrá ser menor que el de sus equivalentes derivados fósiles.

En este trabajo se emplearán como biocombustibles bioaceites procedentes de la pirólisis de *Cynara cardunculus L* y de la gasificación de orujillo de aceituna. A continuación, se detallan las ventajas del uso de estos bioaceites pirolíticos.

Los bioaceites pirolíticos, siendo combustibles limpios, presentan varias ventajas medioambientales respecto a los combustibles fósiles. Los bioaceites son CO₂/GHG (greenhouse-gases) neutros, pudiendo generar créditos de CO₂. No emiten prácticamente SO_x ya que las fuentes vegetales de biomasa contienen cantidades ínfimas de azufre. En consecuencia, el bioaceite no está sujeto a tasas de SO_x. Los bioaceites generan menos del 50% de las emisiones de NO_x que el gasoil^(19, 20, 66).

El bioaceite obtenido localmente y renovable puede ser producido en países con grandes volúmenes de residuos orgánicos. Al ser los biocombustibles más limpios y causan menos polución que los combustibles fósiles⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ podemos confirmar, por lo tanto, que la conversión termoquímica de biomasa (pirólisis, gasificación, combustión) es una forma no-nuclear prometedora de energía del futuro⁽²⁶⁾.

Han sido numerosos los esfuerzos para convertir la biomasa en combustibles líquidos y productos químicos desde la crisis del petróleo de la década de los 70, con aplicación directa en ámbitos como:

- Producción de calor: el poder calorífico de los biocombustibles es menor que el de los combustibles fósiles, debido al gran número de compuestos oxigenados y la gran cantidad de agua que contiene. Sin embargo, según los test de llama observados para la pirólisis rápida, estos biocombustibles podrían reemplazar a aceites combustibles ligeros y pesados en aplicaciones para calderas industriales^(3, 67).
- Producción de electricidad: ligeras modificaciones en los motores diésel como los que utilizan los generadores pueden hacer de los bioaceites un sustituto aceptable para el combustible diésel en motores estacionarios, Boocock et al. Investigaron con bioaceite pirolítico procedente de habas de soja y consiguiendo una importante reducción en el

punto de precipitado⁽³²⁾. Por otro lado, los bioaceites se pueden mezclar con diésel convencional y también es posible el uso de biodiésel: Chiaramonti et al. probaron aceites pirolíticos con 4 procedencias y métodos diferentes: de roble canadiense mediante reactor de lecho transportado, de madera de haya en el mismo reactor, de pino californiano en reactor de lecho burbujeante y de madera de pino en reactor de cono rotante⁽³⁴⁾; Lang et al. caracterizaron y comprobaron biodiésel procedentes de colza, lino, y semillas de girasol⁽⁶⁸⁾; Ikura et al. realizaron emulsificaciones con bioaceite pirolítico proveniente de madera dura⁽¹⁹⁾. Las experiencias con bioaceites en turbinas de gas también han sido analizadas, Strenziok et al. experimentaron con bioaceite procedente de madera blanda⁽³⁰⁾. Se han desarrollado emulsiones a partir de aceite de pirolisis de biomasa⁽³¹⁾ (roble canadiense, madera de haya, pino californiano y madera de pino), que han sido caracterizadas y probadas en motores diésel⁽⁶⁹⁾. También la producción de hidrógeno y gasoil ha sido estudiada a partir de la pirolisis de paja y fescue⁽⁷⁰⁾.

- Producción de gas de síntesis: la biomasa puede tener mayor repercusión en la producción de hidrocarburos “verdes”, por ser la única fuente de energía renovable disponible a gran escala. Una comparación entre el uso de la biomasa sólida y el uso del líquido bioaceite como materia prima para la producción de gas de síntesis anima a considerar seriamente la gasificación de bioaceites a gran escala⁽⁷¹⁻⁷³⁾. La gasificación de bioaceites con oxígeno puro además del procesado del gas de síntesis en crudo en procesos Fischer-Tropsch puede volverse técnica y económicamente factible⁽⁷⁴⁾.
- Producción de productos químicos a partir de bioaceites y aplicaciones de presente y futuro: más de 300 compuestos han sido identificados como parte de los componentes básicos de la biomasa, a saber: la lignina, la celulosa, la hemicelulosa y sus derivados⁽⁷⁵⁾. Por otra parte, grandes fracciones de ácido acético, acetona e hidroxiacetaldehído aparecen en los resultados de los análisis. Todos los tipos de grupos funcionales están presentes en estos fragmentos: ácidos, azúcares, alcoholes, cetonas, aldehídos, fenoles y sus derivados, furanos y otras mezclas oxigenadas. Una gran fracción de aceite es la fracción fenólica (presente en concentraciones de hasta el 50%), que consiste en cantidades relativamente pequeñas de fenol, eugenol, cresoles y xilenoles, y cantidades mucho más grandes de alquilados (poli-) fenoles (los llamados lignina pirolítica insoluble en agua). Furfural y alcoholes furfúricos están presentes en cantidades de hasta el 30% y el 12-13% en peso, respectivamente. Líquidos alcanos con el número de C atómico en el rango C₇-C₁₅ se han producido selectivamente a partir de derivados de carbohidratos por deshidratación catalítica ácida, seguida por hidrogenación sobre catálisis bifuncional⁽⁷⁶⁾.
- Biorrefinería y Economía Verde y Circular: integra procesos de conversión de biomasa y equipamiento para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de la

biomasa, suponiendo un reciclaje de los recursos disponibles preservando el medio ambiente y garantizando el desarrollo sostenible^(77, 78).

2.3.3 Queroseno-bioqueroseno

El queroseno es un derivado líquido que proviene de la destilación del petróleo, puede ser transparente o tener ligera coloración amarillenta y presenta un olor característico, con un punto de ebullición entre 175 y 275 °C, una temperatura de autoignición por encima de 200 °C, un punto de inflamación 38 °C y es insoluble en agua. Presenta una densidad intermedia entre la de la gasolina y la del gasoil y su poder calorífico es de 10133 kcal/kg. El queroseno se compone químicamente de hidrocarburos con cadenas de entre 9 y 16 átomos de carbono. El queroseno se diferencia de la gasolina, aun siendo los dos derivados del petróleo, en que su proceso de destilación incluye el llamado craqueo catalítico, que consiste en el refinado del petróleo rompiendo las cadenas de hidrocarburos más pesados para convertirlos en otros más ligeros. El queroseno se caracteriza también por ser menos volátil que la gasolina, lo que lo convierte en un combustible más seguro de manipular.

Respecto al gasóleo, una turbina de ciclo Brayton como la de los aviones podría funcionar en tierra con este combustible sin problemas. Sin embargo, no es recomendable despegar con gasóleo porque las condiciones ambientales durante el vuelo de crucero a gran altura no son seguras (obviamente los aditivos específicos serán diferentes para cada uso). Debido a esto se recurre al queroseno, cuya principal diferencia con el gasóleo de automoción para el fin que nos interesa es su punto de congelación. Mientras que para el gasóleo esa cifra viene siendo cercana a los -10 °C, para el queroseno se sitúa por debajo de -47 °C.

El JP4 (Jet Petrol 4) y el JP5 fueron los dos tipos de queroseno que comenzaron a usarse en portaaviones, debido a su alto punto de inflamación. Posteriormente en los años 70 el JP4 evolucionó a JP8 por su volatilidad⁽⁷⁹⁾.

El consumo de queroseno ha ido en aumento en los últimos años, como puede verse en la *Figura 2.8*, y la tendencia sigue creciente.

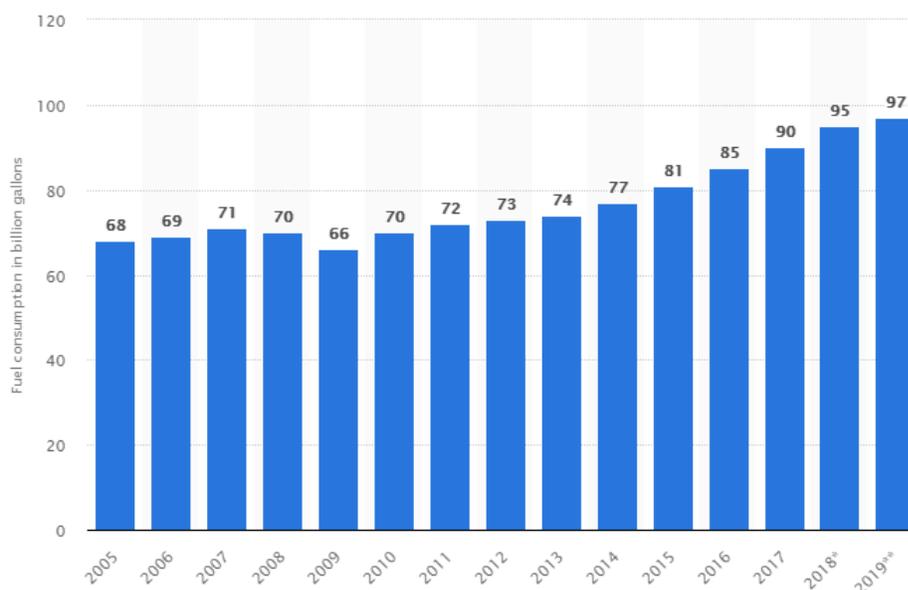


Figura 2.8. Consumo de queroseno de aviación hasta el año 2019⁽⁸⁰⁾

2.3.4 Proceso de obtención de biocombustibles pirolíticos

2.3.4.1 Biomasa

Se considera biomasa al conjunto de los seres vivos, animales, vegetales o microorganismos, y a los residuos sólidos o semisólidos generados por o a partir de ellos.

Desde las primeras civilizaciones el uso de combustión directa de biomasa fue usada como fuente de energía. A día de hoy, mediante los distintos métodos de procesado de biomasa puede aprovecharse de forma más eficaz y puede ser aplicada a sistemas tecnológicos avanzados para diferentes aplicaciones.

Los residuos animales no se consideran por no ser de interés para un aprovechamiento energético. Las formas de biomasa restantes se clasifican en:

- Biomasa primaria de calidad. Es la que puede ser utilizada de manera directa, bien para la producción de energía o para la síntesis de otros combustibles o productos de interés. Producida por conversión directa por parte de los organismos fotosintéticos (bosques, selvas...).
- Biomasa secundaria: está constituida por residuos forestales y agrícolas resultantes de la manipulación de la biomasa primaria.
- Biomasa terciaria. formada por los residuos industriales, animales y urbanos.

La biomasa primaria, como la leña, se puede aprovechar directamente con fines energéticos, por lo que no se analiza para generación de biocombustibles. A continuación, se

valora el potencial de uso de las biomásas secundaria y terciaria para la generación de energía⁽⁸¹⁾.

- **Biomasa secundaria y terciaria**

La utilización para fines energéticos de residuos agrícolas, forestales u otros residuos considerados biomasa terciaria tiene un doble interés: por un lado se aprovechan materiales de desecho provenientes de otros procesos y por el otro, se contribuye a paliar la contaminación que ocasiona la acumulación o el vertido de dichos residuos.

Salvo los residuos forestales que se pueden emplear directamente como fuente de energía por combustión directa, el resto de desechos no se han aprovechado prácticamente hasta hace relativamente poco tiempo.

La denominación genérica de biomasa incluye materiales muy diversos y heterogéneos. Así pues, sus propiedades físicas y químicas que condicionan el tipo de tratamiento aplicable y el rendimiento del mismo son muy variables.

Por ejemplo, el contenido en humedad es un parámetro de gran trascendencia que varía ampliamente entre unos materiales a otros, incluso para el mismo producto depende de las condiciones o del tratamiento que se haya seguido. De la misma manera, el contenido energético varía enormemente de unas formas a otras según la estructura química y el contenido de carbono de forma que, cuanto menos proporción de carbono, menor es el poder calorífico⁽⁸²⁾.

La biomasa utilizada en este trabajo es de tipo terciaria: orujillo de aceituna y cardo común (*Cynara cardunculus L.*). En el caso del cardo común también se podría obtener en cultivos específicos, si bien no requiere de una extensión con las características que requieren cultivos con fines alimentarios.

- ***Cynara cardunculus L.***

Miembro de la familia Asteraceae, que incluye la alcachofa [*C. cardunculus L. var. scolymus (L.) Fiori*], el cardo cultivado [*C. cardunculus L. var. Altilis DC*], y su ancestro, el cardo silvestre [*C. cardunculus L. var. Sylvestris (Lamk)*].

Posee unas grandes hojas espinosas dispuestas en roseta y tallos ramificados con flores de un color púrpura. Es alógama y se propaga por semillas, la mayoría de las cuales se desprenden cerca de la planta madre. La siguiente *Figura 2.9* muestra un ejemplar de *Cynara Cardunculus L.*



Figura 2.9. Fotografía de *Cynara cardunculus* L.

El ciclo de crecimiento de la planta es el siguiente:

- Con las primeras lluvias de principios del otoño las semillas germinan, esto puede ocurrir en cualquier momento del año dándose condiciones suficientemente favorables.
- Durante el otoño surge la planta.
- En invierno brotan las hojas.
- Durante la primavera madura el aquenio.
- En verano se seca la parte aérea de la planta y se puede cosechar. La parte enterrada se mantiene fresca y con suficientes reservas, garantizando el crecimiento de la nueva planta la primavera siguiente.

Tiene un alto contenido de agua (90-94 %), bajo poder calorífico (inferior a 20 cal por 100 g en peso fresco), abundante calcio (105 mg / 100 g) y grandes cantidades de potasio (400 mg / 100 g) y sodio (170 mg / 100 g).

Es una planta perenne que está adaptada a veranos cálidos y secos, por ello abunda en zonas del mediterráneo, donde se pueden llegar a producir hasta 800.000 t/año (lo que supone el 65% del total de la producción a nivel mundial). A día de hoy este cultivo se localiza principalmente en España, Grecia, Francia e Italia⁽⁸³⁾.

El contenido calórico en seco de la biomasa es de 4000 kcal/kg. Comparándolo con el contenido calórico del carbón de antracita (7000 kcal/kg) o del petróleo (10000 kcal/kg), podemos hacer una ponderación y determinar que 1000 kg de cardo seco tiene el mismo poder calorífico que 400 kg de petróleo.

El cardo de cultivo ha sido considerado para variedad de aplicaciones industriales, principalmente producción de energía (producción de biodiésel) y papel, aunque existen otras aplicaciones, como su uso en la industria farmacéutica debido a sus principios activos, como

cuajo en el proceso de producción de quesos, etc. Se puede llegar a cosechar dos veces al año: en las estaciones de verano e invierno⁽⁸⁴⁾.

La composición química del cardo se muestra en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1. Composición química de *Cynara cardunculus* L⁽⁸⁵⁾

	Médula	Tallo sin médula	Médula	Total	Tallo	Ramas
	Pereira, 1996		IPE, 1987		Fernández, 1997	
Celulosa	41.7	55.4			47.8	41.0
Hemicelulosa					22.8	21.3
Lignina	20.3	13.6	11.6	17.45	10.3	5.9

- **Orujillo de aceituna**

Al procesar cada tonelada de aceituna para la fabricación de aceite, se obtienen aproximadamente 0.27 toneladas de aceite de oliva y 0.73 toneladas de orujo. Esto quiere decir que durante una campaña habitual se generan unos 3 millones de toneladas al año de orujo. Este orujo de aceituna tiene una humedad aproximada del 60%-65%. Dicho orujo generado en las almazaras puede tratarse posteriormente mediante un proceso físico de segunda centrifugación, que también se conoce como repaso y/o un proceso químico en las extractoras, obteniéndose aceite de orujo.

El orujo, una vez secado y sometido al proceso de extracción de aceite, se transforma en orujillo. Se trata de un subproducto con una humedad media aproximada del 10 %, que tiene unas buenas propiedades como combustible, con un poder calorífico en torno a 4200 Kcal/kg en base seca. En una campaña media en Andalucía se generan unas 1.2 millones de toneladas al año de orujillo⁽⁸⁶⁾.

Dada la gran cantidad de éste residuo sólido que genera la industria del olivar se han encontrado vías de aprovechamiento para este importante residuo biomásico, siendo la más importante la obtención de energía eléctrica en centrales térmicas. Resulta un residuo prometedor para la obtención de biocombustibles.

La *Tabla 2.2* muestra una comparación de la composición del orujillo de aceituna respecto al resto de los residuos sólidos del olivar.

Tabla 2.2. Comparación del contenido del orujillo con el resto de residuos sólidos del olivar⁽⁸⁷⁾

	Poda de olivar	Orujo	Orujillo	Hueso
Análisis inmediato (% peso)				
Carbono	14,67	7,31	22,13	21,98
Volátiles	72,83	30,65	72,29	76,40
Cenizas	1,55	6,75	4,58	1,62
Humedad y materia volátil	10,95	55,29	12,69	13,12
Análisis elemental (% peso)				
Carbono	49,52	47,03	50,54	50,79
Hidrogeno	5,9	5,64	5,86	5,95
Nitrógeno	0,39	0,97	0,97	0,48
Azufre	<0,05	0,09	0,07	0,04
Oxigeno	44,19	46,27	42,56	42,74
Poder Calorífico (kcal/kg seco)				
Superior	4600	4500	4500	4800
Inferior	4300	4250	4300	4500

Debido al elevado porcentaje en masa del hueso con respecto al total del fruto (entre un 18% y un 23%) sumado a un interesante poder calorífico y a un bajo contenido en azufre, cenizas y humedad, el hueso se aceituna es conocido por ser una interesante fuente de biomasa residual con mucho potencial para obtener energía. El orujillo presenta unas características semejantes si bien incluye pulpa desecada además de hueso, lo que supone un mayor porcentaje de biomasa aprovechable de la industria aceitera.

Procesos de conversión de biomasa

Los procesos de conversión de biomasa se pueden diferenciar en dos grupos principalmente⁽⁸⁸⁻⁹⁰⁾:

- Procesos térmicos: entre los más importantes pueden nombrarse la combustión directa, la licuefacción, la gasificación y la pirólisis. Estos procesos térmicos para la producción

de energía y de combustibles a partir de biomasa se desarrollan a temperatura elevada e implican reacciones químicas irreversibles, así como fenómenos de transferencia de calor.

- Procesos de conversión bioquímica: numerosos residuos animales y vegetales son susceptibles de ser convertidos en productos de interés a través de la fermentación por microorganismos o debido a la acción de enzimas. Existe gran variedad de procesos anaerobios y aerobios de interés para la industria, como pueden ser la fermentación, la digestión anaerobia y otros procesos.

Para obtener bioaceite procedente del producto biomásico del cardo emplearemos un proceso térmico, la pirólisis. De esta pirólisis se obtienen, como productos resultantes, una fracción sólida (carbón) que se puede aprovechar como combustible o para la fabricación de filtros de carbono activo, una fracción gaseosa que se puede utilizar directamente como combustible y finalmente la fracción líquida (bioaceite)⁽⁹¹⁾.

2.3.4.2 Pirólisis

La pirólisis consiste en la degradación térmica de una sustancia generalmente orgánica, en ausencia de oxígeno o, al menos, en una atmósfera con una cantidad de oxígeno mucho menor a la requerida para una combustión completa. Es un proceso conocido desde hace mucho tiempo que ha sido empleado por antiguas civilizaciones para producir carbón vegetal que, posteriormente, se aprovechaba como combustible⁽⁹¹⁾.

En el siglo XIX la destilación seca de la madera fue uno de los procesos químicos más importantes obteniéndose a partir de ella carbón vegetal, metanol, ácido acético y otros compuestos químicos. Particularmente, al final del siglo XIX, la madera puede considerarse como la materia prima más importante de la industria química orgánica.

En el siglo XX los productos químicos derivados de la madera son sustituidos por el petróleo decayendo, en consecuencia, el interés por la pirólisis de madera, con la única excepción de aquellos procesos que estaban orientados a la obtención de carbón activo. Posteriormente como consecuencia de las llamadas crisis de la energía que provocaron una subida de los precios del petróleo y, en ocasiones, problemas de suministro ha tenido lugar un renacimiento de los procesos pirolíticos. En este sentido la utilización, no solo de madera, sino de todas aquellas materias primas de carácter renovable como residuos agrícolas y forestales es de particular importancia.

Como se ha mencionado anteriormente, la pirólisis consiste en la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno. El resultado es la obtención de tres fases (líquida, sólida y gaseosa) que contienen una gran variedad de productos. De ellas, la fase gaseosa por su contenido en hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono y algún otro carbohidruro como metileno y acetileno; y la fase sólida, constituida por un resto carbonoso, son las más

aprovechables directamente en la práctica. La utilización de la fracción líquida da salida a un subproducto para completar el aprovechamiento global de la pirólisis de biomasa residual.

Cabe diferenciar el proceso de pirólisis del de gasificación. En el proceso de gasificación la biomasa se descompone en gas de síntesis al controlar cuidadosamente la cantidad de oxígeno presente. El proceso de pirólisis es difícil de definir con precisión, especialmente cuando aplica a la biomasa. Hace años se relacionaba la pirólisis con el proceso de carbonización, en el cual el carbón sólido es el producto principal. A día de hoy, el término pirólisis describe con frecuencia procesos en los cuales los aceites son los productos de preferencia⁽⁶⁾. Los procesos pirolíticos en la actualidad se suelen realizar a una velocidad mayor. Últimamente se viene investigando sobre la pirólisis rápida y flash, que han demostrado que a partir de sustancias carbonosas se pueden obtener altos rendimientos de productos líquidos y gaseosos de interés. En consecuencia, se puede reemplazar el carbón sólido de la pirólisis lenta tradicional por productos de alto valor como gas inflamable, bioaceites y otros productos químicos de la pirólisis rápida⁽⁹²⁾.

El proceso comienza cuando se alcanzan temperaturas de 200 a 300 °C. La distribución de productos depende de la materia de partida y de las condiciones de operación. Temperatura y tiempos de residencia elevados favorecen la producción de gas. En cualquier caso, los productos resultantes tienen una composición muy compleja y no es fácil mejorar la selectividad hacia un producto específico. En la *Tabla 2.3* se muestra un resumen de la gama de productos obtenidos en un proceso convencional de pirólisis.

Tabla 2.3. Energía, combustibles y productos químicos obtenidos en un proceso convencional de pirólisis

Objetivo	Productos de Pirólisis Primarios	Procesos de Conversión	Producto Final
Energía directa	Gases de Poder calorífico medio o bajo	Combustión Máquinas de combustión interna Turbinas de gas	Calor Vapor de agua Electricidad Energía
Combustibles	Carbón vegetal Alquitranes	Fabricación briquetas	Carbón, Briquetas Combustibles líquidos
Productos químicos	Gas de síntesis	Síntesis de metano Fisher-Tropsch Síntesis de metanol Síntesis de etileno	S.N.G. Gasolina Metanol Etileno
	Carbón vegetal Alquitranes	Separación Separación + reacción	Carbón activo Fenol Adhesivos
	Gas	separación	Acetileno Etileno

La pirólisis transcurre a través de las siguientes etapas:

- 1) A temperaturas inferiores a 150 °C se produce la pérdida de humedad y de otros productos volátiles.
- 2) Entre 200 y 250 °C los componentes menos estables se descomponen con desprendimiento de dióxido y monóxido de carbono, ácido acético y metanol.
- 3) Hacia 275 °C tiene lugar reacciones exotérmicas que elevan la temperatura de la masa reaccionante y hacen que el desprendimiento de productos sea máximo.
- 4) Por encima de 300 °C el proceso es nuevamente endotérmico, destilando principalmente alquitranes.

La pirólisis puede aplicarse a una gran variedad de materiales como madera, desechos forestales, paja, productos que contengan almidón, algas marinas y residuos agrícolas, siempre que su contenido en humedad sea inferior al 15%.

- **Tipos de pirólisis**

Los procesos pirolíticos pueden ser convencionales o pirólisis rápida, dependiendo de qué los parámetros operativos⁽⁹³⁾. Los términos “pirólisis lenta” y “pirólisis rápida” son algo arbitrarios y no definen de manera precisa los tiempos o las tasas de calentamiento involucradas.

- a) Pirólisis convencional.

La pirólisis lenta convencional, como se indicó anteriormente, viene utilizándose por miles de años principalmente para la producción de carbón. En la pirólisis lenta de madera, la biomasa se calienta a una temperatura cercana a 500 °C. Los tiempos de residencia de los vapores varían entre 5 y 30 minutos⁽⁷¹⁾. Los vapores no escapan rápidamente como lo hacen en la pirólisis rápida. En consecuencia, los compuestos de la fase gaseosa continúan reaccionando entre ellos, mientras se forman los carbones y algunos alquitranes. La tasa de calentamiento en la pirólisis convencional suele ser mucho más lenta que en la pirólisis rápida. El término “lento” o “rápido” respecto a la tasa de calentamiento es, en muchos aspectos, arbitrario.

- b) Pirólisis rápida.

La pirólisis rápida es un proceso a alta temperatura donde la biomasa es calentada rápidamente en una atmósfera ausente de oxígeno⁽⁷¹⁾. La biomasa se descomponen para generar carbones y diferentes gases. Después del enfriamiento de los gases, gran cantidad condensa en forma de aceites. La pirólisis rápida suele producir, dependiendo del origen de la biomasa de partida, un 60 – 75 % de bioaceites, un 15 – 25 % de carbón y un 10 – 20 % de gases no condensables (porcentajes en masa)⁽⁶⁾. La tasa de calentamiento en la pirólisis rápida es mucho mayor que en la pirólisis lenta, por lo que se requiere un tamaño de partícula mucho menor. Los tiempos de permanencia de los vapores son más cortos y se condensan rápidamente para maximizar la obtención de bioaceites⁽⁹⁴⁾.

- **Características físicas y químicas de la pirólisis**

La composición elemental media de los residuos forestales y agrícolas presenta una fórmula molecular global, $C_{1,5}O_{0,6}$, con pequeñas trazas de azufre y nitrógeno. En algunos tipos de residuos existen sustancias que pueden ser extraídas como terpenos, resinas, ácidos libres, pigmentos y carbohidratos. También es característica la existencia de óxidos de calcio, potasio, sodio, magnesio, sílice, hierro, etc. que constituyen las cenizas de estos combustibles.

Desde un punto de vista químico los componentes fundamentales de los residuos lignocelulósicos están constituidos por tres tipos de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. El porcentaje de estos polímeros es variable y oscila alrededor del 90%, distribuyéndose el resto entre grasas, resinas, ceras, sustancias minerales, etc. En la *Tabla 2.4* se muestra la composición tipo de algunas especies vegetales y residuos agrícolas.

Tabla 2.4. Porcentaje de algunos constituyentes en varios tipos de biomasa⁽⁹⁵⁾

Biomasa	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Grasas, resinas y ceras	Cenizas
Madera blanda					
Pino	46.9	20.3	27.3	5.1	0.3
Píceas	45.6	29.4	27.6	1.7	0.6
Abeto	45	22	30	2.6	0.5
Cedro japonés	38.6	23.1	33.8	4	0.3
Cedro rojo del este	40.2	17.9	35.9	5.6	0.3
Madera dura					
Aliso	45.5	20.6	23.3	9.8	0.7
Chopo temblón	52.7	21.7	19.5	5.7	0.3
Sauce	41.7	16.7	29.3	9.7	2.5
Chopo	49	24	20	5.9	1
Cerezo	46	29	18	6.3	0.5
Haya	45	33	20	2	0.2
Haya japonesa	43.9	28.4	24	3	0.6
Herbácea y agrícola					
Paja de arroz	37	16.5	13.6	13.1	19.8
Cáscara de arroz	37	23.43	24.77	3.19	17.27
Paja de trigo	37.55	18.22	20.24	4.05	3.74
Para de maíz	42.7	23.2	17.5	9.8	6.8
Hoja de maíz	26.39	13.27	15.18	22.01	10.95
Mazorca de maíz	34.61	15.24	18.16	10.60	3.53
Bambú	39.80	19.49	20.81	6.77	1.21
Miscanthus	34.4	25.4	22.8	11.9	5.5
Pasto varilla	40-45	31-35	6-12	5-11	5-6
Cáscara de nuez	25.2	28.2	42.1	3.1	1.4

La celulosa es la estructura fibrosa y constituye los tejidos de sostén del vegetal. Es un polisacárido de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ en el que n varía entre 1000 y 5000 estando sus unidades fundamentalmente constituidas por grupos piránicos derivados de la glucosa (anhídridos de β -glucosa), unidos entre sí con variaciones alternativas, por enlaces 1,4- β glucosídicos, con formación de restos de celobiosa. La *Figura 2.10* muestra la estructura de la molécula de celobiosa.

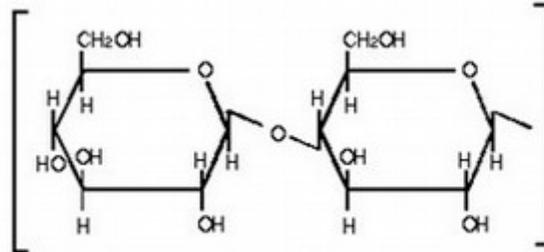


Figura 2.10. Celobiosa, formada por dos monosacáridos

La lignina, polímero no lineal es el agente que, a modo de cemento, aglomera aquellas las fibras de celulosa y fija su posición. Básicamente las unidades fundamentales de la lignina están formadas por un grupo propilo (de constitución variable) unido a sustituyentes fenólicos del tipo guayacoilo, piperonilo o siringilo.

Grupos propilos:

Las hemicelulosas son moléculas muy similares a la celulosa normal (α -celulosa) pero con diferencias estructurales. Están formadas por β y γ -celulosa. La primera es análoga en su constitución a la celulosa noble (α), diferenciándose de ella en que tiene una estructura muy degradada, menor peso molecular y sus fibras son más cortas y desordenadas. La γ -celulosa es una pentosa constituida por restos de β -xiloxiranos, y con una estructura análoga a la celulosa propiamente dicha- pero con un (-H) en lugar de un grupo (-C H₂OH). En la *Figura 2.11* se puede ver la estructura de la hemicelulosa.

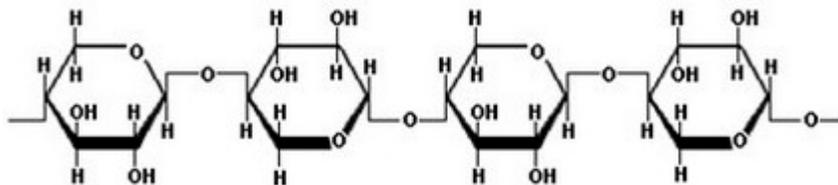


Figura 2.11. Hemicelulosa

La pirólisis de los materiales lignocelulósicos es extremadamente compleja, debido a la presencia de cientos de reacciones que tiene lugar y que, además, pueden variar dependiendo de las condiciones de la pirólisis como confirman los cientos de productos identificados (soltes y eldr 1981). Esta complejidad es debida a varios factores:

- La propia complejidad de la mezcla de los componentes fundamentales (celulosa, hemicelulosa, lignina, etc.).
- Cada uno de los componentes mayoritarios son en sí mismo una macromolécula que puede degradarse de forma muy compleja.
- Los productos resultantes de la degradación reaccionan entre sí dando lugar a una multitud de reacciones secundarias y productos de reacción.

Dada la importancia de los componentes mayoritarios se examina a continuación la pirólisis de cada uno de ellos por separado.

- Pirólisis de la celulosa**

Pueden distinguirse, de acuerdo con los trabajos de diversos autores, dos etapas en la pirólisis de la celulosa. La primera transcurre a temperatura de hasta 300 °C y en ella tienen lugar una reducción del grado de polimerización, por rupturas de enlaces en la macromolécula, reacciones de deshidratación para dar anhidrocelulosa, formación de radicales libres y ciertos grupos funcionales, fundamentalmente: carbonilo, carboxilo e hidroperóxido, en particular en presencia de oxígeno, y desprendimiento de CO por descarbonilación y CO₂ por descarboxilación. En la *Figura 2.12* se muestra la estructura molecular de la celulosa y los productos de su pirólisis.

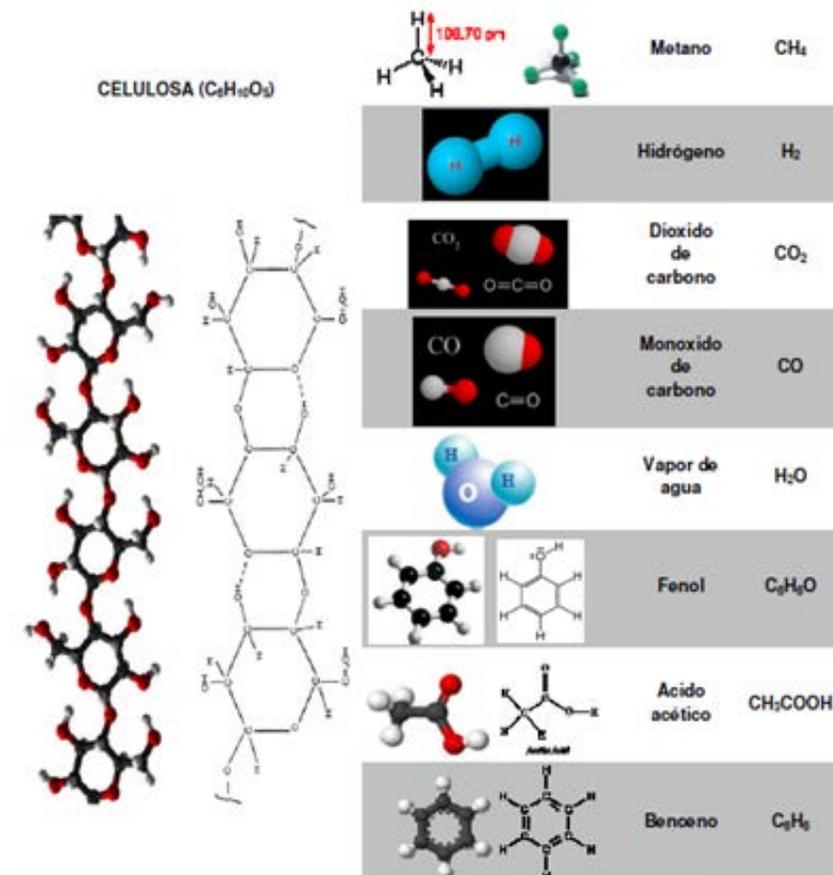


Figura 2.12. Estructura molecular de la celulosa y de los productos de su pirólisis⁽⁹⁶⁾

En la segunda etapa predominante a temperaturas superiores a 300 °C se produce una despolimerización por transglicosilación, que conduce a la formación de compuestos como levoglucosano (1,6-anhidro- β -D-glucopiranos) su isómero furanosídico y una gama variable de oligosacáridos. Junto a estas reacciones tienen lugar otras de deshidratación, fisión y desproporcionamiento, así como de repolimerización, dando lugar esta última a la estructura aromática polinuclear del carbonizado final.

Por encima de unos 400 °C, la pérdida de masa del residuo sólido resulta pequeña en términos relativos, debiéndose principalmente a la eliminación de sustituyentes alifáticos acompañada, en cierta medida, de deshidrogenación, con posterior reagrupamiento de los restos no volátiles.

En la *Figura 2.13* se recoge de forma simplificada el conjunto de reacciones que se produce en la pirólisis de la celulosa.

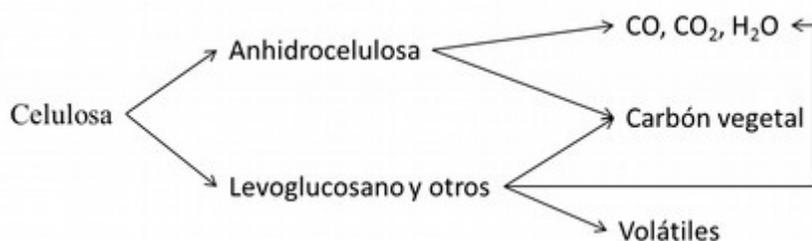


Figura 2.13. Reacciones producidas en la pirólisis de la celulosa

- **Pirólisis de la hemicelulosa**

La hemicelulosa es menos estable que la celulosa, descomponiéndose en el rango de 225 - 325 °C. Parece ser que su descomposición transcurre de forma similar a la de la celulosa, con la formación intermedia de azúcares anhidros.

- **Pirólisis de la lignina**

Los productos y la cinética de la pirólisis de la lignina reflejan la complejidad de su molécula en la que, como se ha visto, pueden existir diferentes unidades monoméricas unidas entre sí. Algunas de estas unidades monoméricas son más estables que la celulosa y otras menos.

En la pirólisis de la lignina se producen así mismo reacciones de despolimerización por ruptura de enlaces en el polímero, deshidratación y descarboxilación, pérdida de sustituyentes alifáticos, desmetoxilación y desde luego reagrupamiento de radicales libres y restos de craqueo. Dada su composición química no tiene lugar la formación de Levoglucosano y la fracción de alquitranes es de fracción eminentemente fenólica. La estructura aromática de la lignina constituye, en gran parte, la base del producto sólido de carbonización.

Globalmente los carbones son los productos mayoritarios de la pirólisis (55%), seguido de una disolución acuosa (20%) que contiene, además de agua, metanol, acetona y ácido acético. El resto de productos está constituido por gases y alquitranes, predominando en los últimos el fenol y los derivados fenólicos.

Los productos volátiles de la pirólisis de materiales lignocelulósicos sufren reacciones de craqueo, descomposición secundaria y polimerización en mayor o menor medida dependiendo de la temperatura y el tiempo de residencia de los mismos en el horno. Así, en el caso de la pirólisis convencional a temperaturas bajas o moderadas y tiempos de residencia relativamente altos, se obtienen mayores rendimientos en líquidos y sólidos, ya que la desvolatilización no es muy intensa y además resulta posible la recombinación parcial de los productos formados. La producción de líquidos se maximiza operando a temperaturas intermedias y tiempos de residencia suficientemente bajos para minimizar la recombinación de los volátiles. A temperaturas elevadas se favorece la formación de gases, a costa de productos volátiles condensables y, si el tiempo de residencia de los gases es muy pequeño (como en la pirólisis rápida) la proporción de olefinas ligeras en los mismos resulta importante, ya que se reduce la polimerización de las mismas.

Vistos los hechos más significativos respecto a la pirólisis de los componentes de los materiales lignocelulósicos, es lógico suponer que la cinética y la termodinámica de la pirólisis de cualquier material de estas características sea la suma de lo que acontece a sus componentes individuales. No obstante las reacciones secundarias que tiene lugar entre las sustancias volátiles que escapan de la matriz sólida, son extremadamente importantes en la determinación de la distribución de productos finales que se obtienen en la pirólisis.

- **Influencia de las variables de operación en la distribución de productos**

Tanto los relativos a la procedencia de la biomasa como los parámetros dependientes de las variables del proceso juegan un papel más importante en la distribución de los productos obtenidos en la pirólisis.

Se analizan a continuación la influencia de varios de estos factores:

- a) Composición del sólido

En general es un factor no controlable, es decir, no se puede considerar como una variable de operación ya que, dada una materia prima, la composición de la misma es inalterable. En todo caso se ha de indicar que la proporción entre carbohidratos y lignina en la materia prima tiene influencia, fundamentalmente en las reacciones primarias. La consecuencia de ello es que el rendimiento en carbón es más alto (50%) en productos con gran contenido en lignina y bajo (10%) en productos ricos en celulosa. Los alquitranes producidos son ricos en compuestos fenólicos cuando se parte de lignina y ricos en levoglucosa cuando se parte de celulosa. Por el contrario, la composición de los gases es muy similar en ambas situaciones.

b) Tamaño de partícula

La importancia del tamaño de partícula radica en que es el factor determinante de la temperatura en cada punto del sólido. En partículas grandes (superiores a 10 mm) es necesario considerar la presencia de gradientes de temperatura debido a las limitaciones de transferencia de calor. Este efecto es particularmente importante en procesos de pirólisis rápida, que si se han de efectuar a altas temperaturas, requieren tamaños de partícula muy pequeños.

El tamaño de partícula, por otra parte, también afecta al rendimiento del carbón. Las partículas pequeñas originan un desprendimiento rápido de sustancias que escapan de la matriz sólida y que posteriormente reaccionan con la misma. Esto da lugar a un alto rendimiento de líquidos y a un bajo rendimiento de sólidos y gases.

c) Presencia de impurezas y contenido de humedad

Los compuestos metálicos que constituyen las cenizas suprimen, en parte, la formación de alquitranes. Este mismo efecto es obtenido por adición de catalizadores ácidos o básicos. Los primeros promueven la deshidratación y formación de carbón, los segundos incrementan el rendimiento en carbones y gases. En general, la presencia de aditivos inorgánicos origina una formación mínima de alquitranes.

La presencia de humedad tiene un efecto similar al de las cenizas, esto es, incrementa la producción de carbón y disminuye el rendimiento en alquitrán. Esto se explica considerando que la temperatura desciende debido al calor requerido para la evaporación de la humedad.

d) Parámetros dependientes del gas

La naturaleza del gas afecta al resultado de la pirólisis cuando éste contiene componentes reactivos. Así, el oxígeno promueve la combustión de los volátiles y el craqueo de la fase gas. El aire tiene el mismo efecto, disminuyendo además, con nitrógeno los gases producidos y rebajando su poder calorífico. El vapor de agua y anhídrido carbónico originan la gasificación de los carbones producidos.

La presión también afecta a la distribución de productos. Así, la pirólisis a baja presión origina más líquidos orgánicos y menos carbones y sólidos.

La temperatura del gas y el tiempo de residencia son los dos factores que más afectan. Valores elevados de ambos favorecen la producción de gases. Por otro lado, el craqueo de volátiles se favorece a altas temperaturas especialmente cuando están en contacto con superficies catalíticas; en este sentido se ha demostrado que el propio carbón es un buen catalizador de craqueo de alquitranes a temperaturas del orden de 950 °C.

e) Temperatura y tasa de calentamiento

Como se describió en los diferentes tipos de pirólisis, tanto la temperatura máxima como la tasa de calentamiento juegan un papel fundamental para la distribución de los productos. Un calentamiento y condensación rápida favorecen la producción de la fracción líquida de interés.

Analizando el proceso de pirólisis en el diagrama ternario CHO en la *Figura 2.14*, en la pirólisis lenta el proceso se mueve hacia la esquina del carbono, produciéndose más carbono. En la pirólisis rápida el producto se mueve hacia el eje CH opuesto, a la esquina del oxígeno.

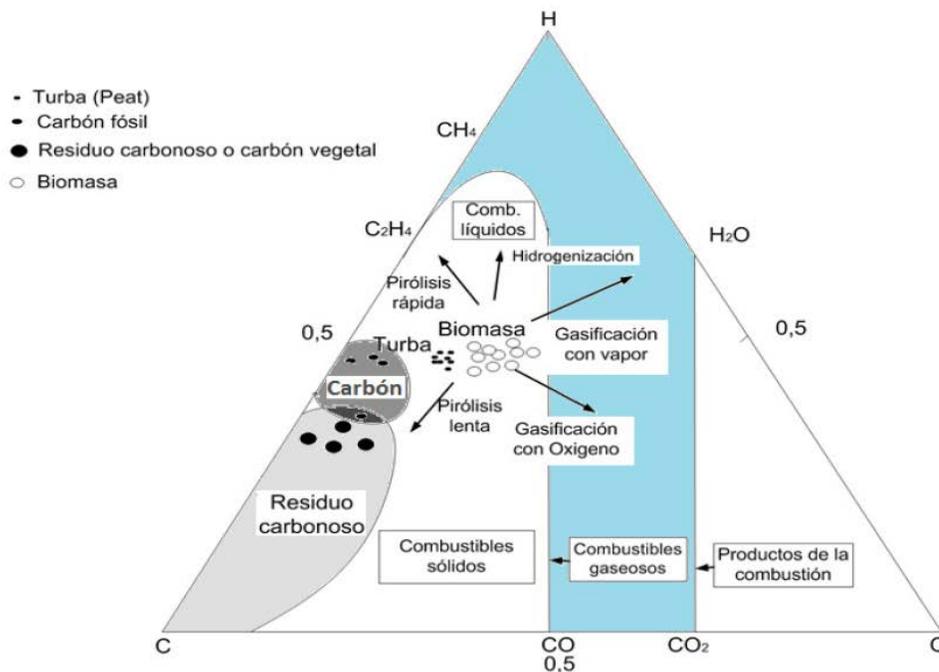


Figura 2.14. Diagrama ternario CHO. Fuente: Solar Energy Resear Institute, 1988

- **Cinética de la pirólisis**

El conocimiento de la cinética ayuda a tener control de la pirólisis y gasificación, y permite una optimización del diseño del sistema. El análisis de la cinética es siempre complicada debido a la compleja estructura de la madera. La celulosa, hemicelulosa, lignina y el resto de compuestos tienen cada uno su química de pirólisis.

Se puede simplificar la cinética de la pirólisis en los siguientes pasos:

- 1) Degradación de la biomasa en productos primarios (alquitranes, gases y semi-carbones).
- 2) Descomposición de los alquitranes primarios en productos secundarios.
- 3) Interacción continua entre el gas primario y los carbones.

El último paso suele ignorarse en la literatura de modelos de cinética. Es más, no se han modelado ni los efectos de la morfología de la composición de la madera que pueden afectar a

las diferencias en la transferencia de calor, ni las cinéticas reales de degradación química de los componentes individuales de la madera.

Existen dos casos de cinética de pirólisis claramente diferenciados: uno es la pirólisis de pequeñas partículas donde la cinética es controlada por la velocidad de la reacción química; y la segunda es la pirólisis de grandes partículas, donde la velocidad global del proceso está afectada y, en ocasiones determinada, por limitaciones de transferencia de calor.

La cinética de la pirólisis de materiales lignocelulósicos es determinada generalmente por termogravimetría, interpretando los datos bajo un esquema simple que consiste en considerar una reacción de primer orden. Obviamente esta forma de interpretar los datos cinéticos tiene el inconveniente de que los parámetros determinados sólo son válidos para un pequeño intervalo de temperaturas. Por este motivo se han dado expresiones que incluyen un orden de reacción y una energía de activación variable.

Cuando las partículas tienen más de 1 mm de diámetro la velocidad global de reacción, puede diferir de la velocidad intrínseca de la reacción química debido a resistencias a la transmisión de calor que originan gradientes de temperatura. Los modelos propuestos para describir este fenómeno son más complicados y deben incluir términos que tengan en cuenta la transmisión de calor. La resolución numérica de dichos modelos requiere el conocimiento de propiedades y parámetros difíciles de obtener.

Finalmente, a fin de interpretar correctamente los datos cinéticos, debe tenerse en cuenta que después de la pirólisis de los materiales lignocelulósicos, el carbón restante es a menudo gasificado en el mismo reactor. Las reacciones de gasificación requieren altas temperaturas (> 600 °C) y la presencia de gases reactivos (H_2O , CO_2 , H_2 , etc.).

- **Tecnología de la pirólisis**

Existen varias estrategias para la producción y utilización de los productos pirolíticos: biochar, bioaceites y gas. Los parámetros operativos se pueden alterar para fomentar la producción de los productos de interés⁽⁹⁷⁾. Se pueden asociar los reactores pirolíticos a otros reactores para aprovechar, por ejemplo, el calor residual de la combustión. En la *Figura 2.15* se muestran cuatro ejemplos.

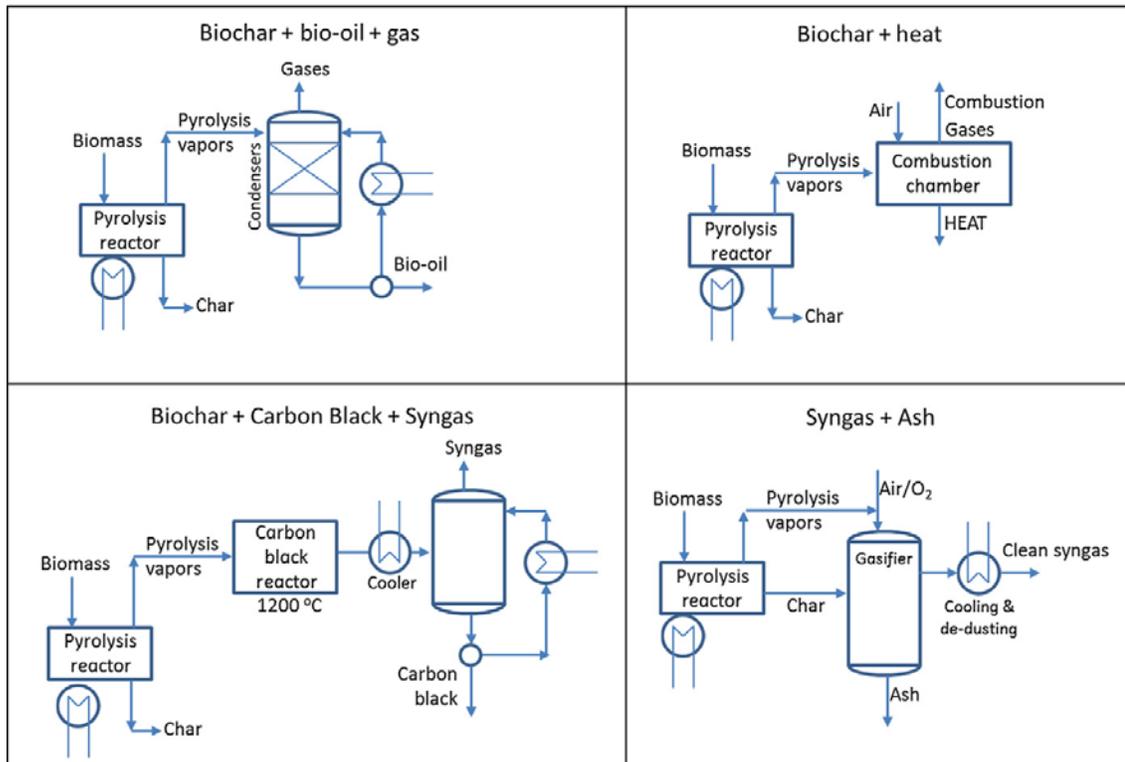


Figura 2.15. Ejemplos de estrategias de reactores pirolíticos⁽⁹⁸⁾

La pirólisis lenta (tasa de calentamiento $< 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) maximiza la producción de carbón, hasta un 25-35% del total en masa. Suelen utilizarse partículas con un diámetro mayor a 2mm y temperaturas entre 400 y 600 $^\circ\text{C}$. Los vapores producidos no son extraídos inmediatamente, sino que tienden a permanecer en el reactor (entre 5 y 30 minutos)⁽⁹⁷⁾.

La pirólisis rápida (tasa de calentamiento $> 100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$) produce mayores cantidades de bioaceite, entre un 60 y un 75% del total en masa, manteniendo temperaturas entre 400 y 700 $^\circ\text{C}$, utilizando partículas pequeñas (preferiblemente con diámetro inferior a 2mm). Los reactores se diseñan para extraer y condensar los vapores en menos de 2 segundos. Los bioaceites suelen contener entre un 10 y un 30% de agua, dependiendo de la humedad de la biomasa original. Debido a la baja estabilidad de los bioaceites pirolíticos, éstos suelen tratarse para mejorar su estabilidad⁽⁹⁷⁾.

La clasificación de los reactores se hace en primer lugar atendiendo a la vía por la cual el sólido es introducido dentro del reactor. En este sentido los reactores pueden ser continuos o discontinuos y, dentro de estos últimos, pueden ser de lecho fijo (caída por gravedad), de lecho movido mecánicamente, de lecho fluidizado y de lecho arrastrado. Los reactores de lecho fijo o movidos mecánicamente requieren tamaños de partícula altos y son adecuados para la pirólisis lenta. La pirólisis rápida se lleva a cabo en lechos fluidizados o arrastrados y requiere partículas pequeñas.

La calidad de los productos gaseosos obtenidos, depende mucho de la forma en que el reactor es calentado. El rendimiento en carbón y alquitrán depende, no sólo de las condiciones en que se lleve a cabo la pirólisis, sino también de la extensión en que se produzca la gasificación y el craqueo que van a tener lugar dentro del reactor⁽⁹⁹⁾.

Como consecuencia de la revisión de fuentes bibliográficas, la utilización del bioaceite crudo implica una serie de desventajas como son su baja estabilidad y capacidad de conservación, viscosidad, punto de congelación y miscibilidad con los combustibles fósiles habituales^(20; 95). Por ello, se hace necesario el tratamiento de los bioaceites para optimizarlos mediante diferentes procesos como por ejemplo extracción con disolventes orgánicos, emulsificación e hidrodesoxigenación⁽²³⁾.

2.3.4.3 Emulsificación

Emulsión es una dispersión fina de un líquido en otros con el cual no es miscible. El proceso de emulsificación es muy importante dentro de la industria química con aplicaciones industriales. La emulsificación se puede llevar a cabo mediante la adición de sustancias surfactantes que reducen la tensión superficial permitiendo así una mejor capacidad para mezclar sustancias inmiscibles entre sí en un principio, así como una mejor pulverización de la mezcla por parte de los inyectores de las diferentes máquinas térmicas⁽¹⁰⁰⁾. Para el caso de aplicación a biocombustibles, el proceso de emulsificación mediante la adición de un surfactante supone una reducción de la viscosidad del bioaceite en cuestión, un aumento de la homogeneidad de la mezcla y la mejora de las capacidades de conservación. El problema que conlleva es la adición de una nueva sustancia al combustible, con las consiguientes emisiones⁽¹⁰⁰⁾.

El proceso de emulsificación con ultrasonidos es más limpio al no usar añadir sustancias a la composición del bioaceite. Ha dado resultados satisfactorios en la emulsificación de grasas con otros líquidos, resultando en emulsiones con una buena estabilidad y un buen rendimiento⁽¹⁰¹⁾.

- **Emulsificación por ultrasonidos**

Se consideran ultrasonidos a la parte del espectro del sonido con una frecuencia de 20 kHz aproximadamente en adelante, estando fuera del rango de audición del oído humano al tener una frecuencia mayor a la audible por nosotros.

En su aplicación, la sonoquímica genera dentro del líquido sonicado ciclos de compresión y expansión que producen burbujas de gas, éstas aumentan su tamaño en sucesivos ciclos hasta colapsar generando en ese punto presiones de hasta 2000 atm y temperaturas mayores a 5000 °C. Este fenómeno se conoce como cavitación, y genera altas temperaturas y presiones en determinados puntos del fluido^(102, 103).

El uso de ultrasonidos como emulsificante es un proceso totalmente físico donde no intervienen otros compuestos, que finalmente se emitirían a la atmósfera como productos de la combustión. Por lo tanto, dicho proceso de emulsificación por ultrasonidos supone además una alternativa limpia y efectiva comparada con el uso de agentes emulsificantes químicos al no añadir ninguna otra sustancia al combustible. La aplicación de ultrasonidos supone además una tasa de emulsificación mayor que para la emulsificación únicamente con surfactantes, como se puede ver en la *Figura 2.16* (muestras B y D con aplicación ultrasonidos, respecto A y C sin aplicación de ultrasonidos).

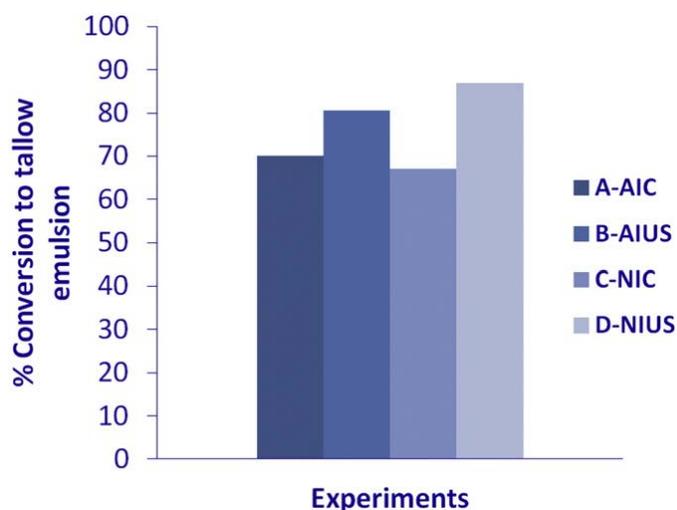


Figura 2.16. Comparativa porcentaje de emulsificación con (B, D) y sin aplicación de ultrasonidos (A, C)⁽¹⁰¹⁾

2.3.4.4 Hidrodesoxigenación

La aplicación directa como combustible del bioaceite crudo es complicada debido a su variable composición. Contiene elementos oxigenados indeseables como aldehídos, ácidos, cetonas, alcoholes y fenoles que merman el poder calorífico, aportan inestabilidad debido en gran parte a los compuestos oxigenados y tienen propiedades corrosivas^(104, 105). Como se ha indicado anteriormente, el proceso de emulsificación mejora ciertas propiedades del biocombustible, pero no reduce la cantidad de compuestos oxigenados.

Se hace, por lo tanto, necesario transformar o eliminar estos compuestos oxigenados para mejorar las propiedades del bioaceite para ser utilizado en las máquinas térmicas propuestas⁽¹⁰⁶⁾. El proceso de hidrodesoxigenación es un método efectivo para optimizar el bioaceite. Utilizando hidrógeno a presión se pueden transformar los compuestos oxigenados en hidrocarburos en presencia de catalizadores heterogéneos^(38, 39).

Se deben considerar las limitaciones de los catalizadores a utilizar. Los metales nobles ofrecen un desempeño superior a los catalizadores típicos utilizados en procesos de hidrodesoxigenación, pero tienen un coste mayor y menor disponibilidad⁽¹⁰⁷⁾.

Recientemente catalizadores basados en metales de transición no nobles han resultado destacables al utilizarse para procesos de hidrodesoxigenación de compuestos de bioaceites debido a su bajo coste y alta reactividad⁽¹⁰⁸⁾. El cobalto es uno de los principales componentes del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^(109, 110).

Otro metal de transición asequible es el hierro. El catalizador $\text{NiFe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha demostrado mejorar el poder calorífico de bioaceite basado en paja de 37.8 MJ/kg a 43.9 MJ/kg, teniendo como inconveniente la desactivación del catalizador que puede formar coque^(18, 107).

Una hidrodesoxigenación parcial catalizadores convencionales de hidrotratamiento, con función metálica de Ni-Co y Co-Mo sobre soportes de SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ realizada a temperatura moderada (300 - 600 °C) consigue un combustible estable apto para turbinas^(111, 112). El bioaceite tratado tiene menor peso molecular y es menos oxigenado. En consecuencia, es menos viscoso, menos corrosivo y más estable, con menor tendencia a polimerizar por encima de 400 °C, con mejores perspectivas para su valorización posterior^(113, 114).

El camino de la hidrodesoxigenación catalítica de biomasa derivada de bioaceite pirolítico se presenta como una ruta irresistible para la producción de combustibles líquidos, con avances continuos⁽¹¹³⁾.

2.4 Turborreactores

Se trata de un caso particular de motor a reacción, donde para realizar la compresión del aire de admisión se utiliza un compresor, que extrae la potencia de giro de la turbina por donde pasan los gases quemados producto de la combustión.

2.4.1 El motor a reacción

Se denomina motor de reacción a todos aquellos motores en los que la propulsión se realiza mediante la reacción de masa de gases, procedentes de unas cámaras de combustión, que salen al exterior en sentido contrario a la marcha del avión a una gran velocidad.

La diferencia fundamental entre un grupo moto-propulsor de aviación ordinario (con motor alternativo y hélice) y un motor de reacción es que, en el primer caso, los gases procedentes de la combustión tienen como misión mover un mecanismo propulsor (hélice), que es el encargado de desplazar con velocidad hacia atrás una masa de aire para producir la necesaria reacción para el movimiento de avance; mientras que en los motores de reacción, los

gases procedentes de las cámaras de combustión son acelerados y lanzados al exterior, provocando ellos mismos la reacción y empuje de avance.

El motor de reacción está basado en la segunda y en la tercera ley de Newton.

- Segunda Ley: “El incremento de la cantidad de movimiento es igual al impulso de la fuerza aplicada”.

$$m \cdot dV = F \cdot dt \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Reordenando llegaríamos a la expresión:

$$m \cdot \frac{dV}{dt} = m \cdot a = F \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Es decir, la fuerza que se aplica a un cuerpo es igual a su masa por la aceleración que desarrolla al aplicarle dicha fuerza.

- Tercera Ley: “Toda acción es correspondida con una reacción igual y de sentido contrario”.

Esto significa que al aplicar una fuerza a un cuerpo, dicho cuerpo aplica una fuerza igual y de sentido contrario.

El motor genera empuje absorbiendo una masa de aire y acelerándolo. Cuando esta masa de aire sale por la parte trasera del motor, sale a una velocidad mayor a la de entrada al motor. Según la segunda ley de Newton, esto implica que el motor le aplica una fuerza a la masa de aire.

En consecuencia, siguiendo la tercera ley de Newton, el aire ejerce sobre el motor una fuerza igual y en sentido contrario. Es decir, al salir el aire impulsado hacia atrás, el motor recibe el mismo impulso hacia delante, según se referencia en la *Figura 2.17*.

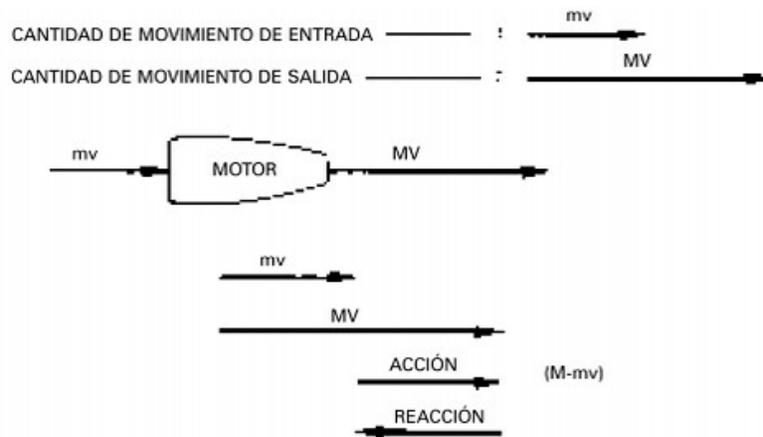


Figura 2.17. Aplicación de la Tercera Ley de Newton

2.4.2 Partes y funcionamiento básico de un turborreactor usado en aviación

El principio de funcionamiento de un turborreactor de aviación para conseguir empuje en el sentido deseado se basa en el principio de acción y reacción, para ello debe acelerar una gran masa (aire y combustible en mayor o menor proporción) en sentido opuesto al que se requiere el empuje útil.

Los componentes que componen las turbinas usadas en aviación varían dependiendo de las características, condiciones de vuelo y funciones que la aeronave vaya a desempeñar. No tiene las mismas exigencias un motor de una aeronave de transporte que requerirá más capacidad de empuje que un caza de combate que demandará mayores velocidades de vuelo y cambios de régimen del motor ya que su vuelo es mucho más complejo.

Los principales componentes de un turborreactor puro, que se pueden visualizar en la *Figura 2.18*, son los siguientes:

- **Difusor de admisión:** esta pieza es la primera que registra el flujo de aire a su través, encargada de encauzar la corriente de aire que incide en la parte frontal del motor con el fin de canalizarla al compresor. El flujo de aire debe ser lo más estable posible para aprovechar una mayor cantidad de energía cinética de la masa de aire en movimiento, velocidad que posteriormente será transformada en presión al producirse una deceleración. Dependiendo de las velocidades de vuelo, la geometría de los difusores puede variar clasificándose dos tipos: difusores subsónicos o difusores supersónicos.
- **Compresor:** este componente tiene la función de aumentar la presión del aire de admisión mediante el aporte de energía mecánica, obtenida de la energía extraída del fluido por la turbina.
Según la geometría del compresor se clasifican en compresores centrífugos (también llamados radiales) y en compresores axiales. Los compresores radiales tienen una geometría sencilla, el aire tiene un recorrido más corto ya que se trata de un diseño robusto y compacto, comprime una gran masa de aire pero no tiene capacidad de mover un caudal similar a los compresores axiales a igualdad de sección, aunque son capaces de ofrecer relaciones de compresión mayores por etapa que los compresores axiales.
Los compresores axiales están compuestos a su vez por dos partes diferenciadas, el rotor (parte móvil) y el estátor (parte fija). Cada conjunto de estas dos piezas compone un escalón del compresor. Los compresores axiales están compuestos por varios escalones, son muy caros de producir y de geometría más compleja, alcanzando éstos altas relaciones de compresión finales debido al uso de varias etapas consecutivas.
- **Cámara de combustión:** es la zona del motor donde se produce la reacción de reducción-oxidación, combinándose el combustible con el oxígeno atmosférico. Con ello

aumenta drásticamente la temperatura del fluido y su presión. Para que la combustión sea óptima, la mezcla de aire y combustible debe estar entre ciertos valores. La presión y la energía calorífica aumentan violentamente y los gases calientes posteriormente pasan a la turbina. Las temperaturas de la cámara de combustión pueden llegar a oscilar entre los 800 °C y los 1700 °C.

- Turbina:** tiene el objetivo de transformar parte de la energía del fluido en energía mecánica, a medida que éste avanza por su/sus etapas (rótora - estátor), obteniendo un par de giro en un eje que unido al compresor posibilita así que el funcionamiento del motor y el paso de aire a su través sea continuo. Funcionan de forma similar a los compresores, pero en vez de aportar energía al fluido, la extraen.

De la misma manera que en los compresores, hay turbinas radiales y axiales pero las radiales no son aplicadas a los motores a reacción usados en aviación. En las turbinas axiales el estátor está compuesto por una sucesión de álabes unidos al cárter, teniendo éstos un perfil aerodinámico orientado de forma que se aproveche lo más eficientemente la energía del fluido. El rotor, también compuesto por una sucesión de álabes, gira accionado por los gases calientes, transformando energía cinética en trabajo mecánico.
- Tobera:** se trata del conducto anexo a la salida de la turbina por el cual se realiza el escape de gases del motor. El fluido sufre un aumento de la velocidad de salida debido a una bajada de la presión. Dependiendo de las velocidades de vuelo de la aeronave y la exigencia operacional de éstas, las toberas pueden variar de forma y de diseño, adaptándose a las necesidades de cada tipo de aeronave. Existen toberas de geometría fija, de geometría variable, convergentes o convergentes/divergentes dependiendo de las prestaciones que vayan a ofrecer.

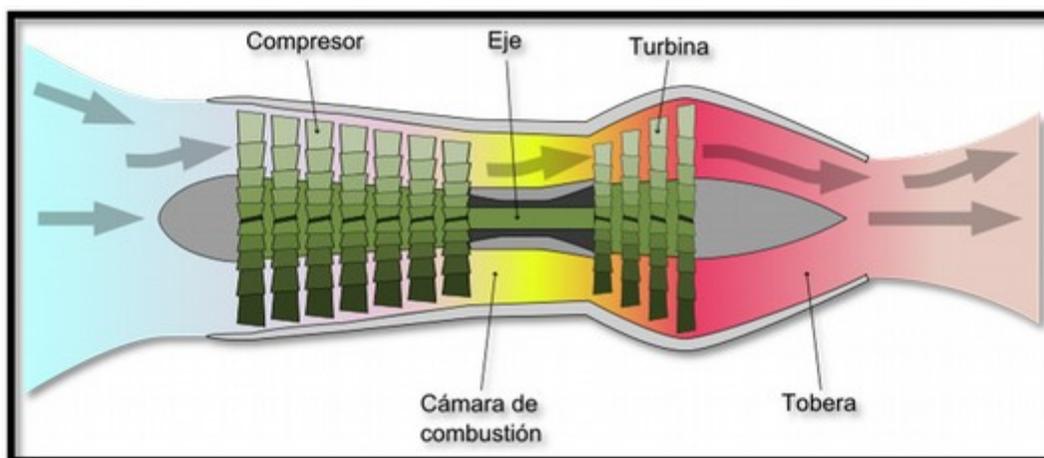


Figura 2.18. Esquemización de un turborreactor⁽¹¹⁵⁾

El funcionamiento básico de un motor a reacción se puede resumir en 5 etapas, que se corresponden con los 5 componentes indispensables para el funcionamiento de dicho motor. A continuación, se hace una breve descripción de las distintas etapas de funcionamiento de un motor a reacción:

- 1) **Admisión:** la corriente de aire entra en el difusor, frenando el aire y con ello aumentando su presión, y se dirige hacia el compresor.
- 2) **Compresión:** el compresor aumenta la presión debido a un aporte de energía mecánica. Una vez comprimido el aire éste pasa a la cámara de combustión.
- 3) **Combustión:** se inyecta el combustible en la cámara de combustión para ser mezclado con el aire y, al iniciar su combustión, la temperatura de la mezcla aumenta violentamente al igual que la presión. Los gases a elevada presión y temperatura se dirigen hacia la turbina.
- 4) **Obtención de trabajo mecánico:** al pasar los gases calientes por la turbina se extrae parte de la energía que el fluido ha adquirido mediante el aumento de presión y temperatura, para transferirla al compresor a través de un eje. El resto de energía cinética del fluido se dirige a la tobera para aprovecharlos directamente para proporcionar empuje al motor por el principio de acción/reacción.
- 5) **Escape:** finalmente los gases abandonan la turbina pasando a la tobera, elemento que los acelera al variar la presión y ganar de esta forma velocidad de salida, proporcionando empuje al motor.

Este conjunto de procesos puede ser estudiado como un ciclo termodinámico denominado ciclo Brayton, en el que se estudian las variaciones de las presiones y temperaturas en cada componente del motor, así como los aportes y pérdidas de energía. A continuación, se muestra en la *Figura 2.19* una representación gráfica de dicho ciclo en relación a las respectivas partes del motor.

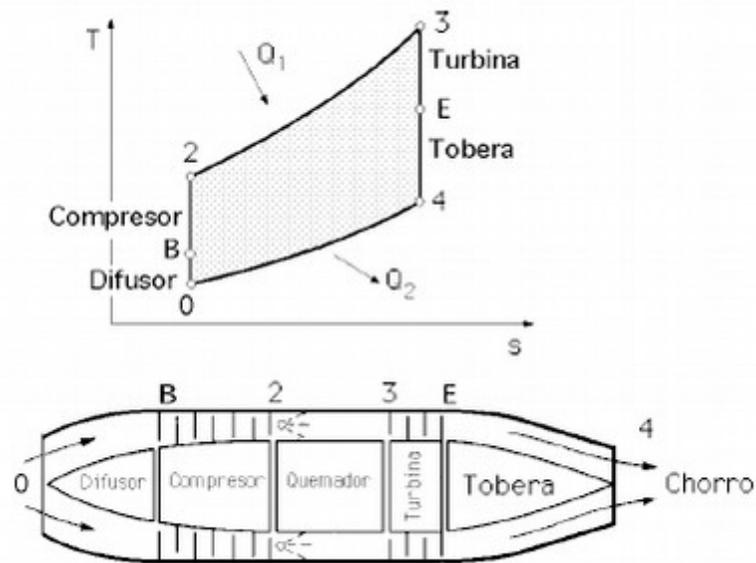


Figura 2.19. Ciclo Brayton producido por un turboreactor ⁽¹¹⁵⁾

Se observa que tanto en el difusor (hasta el punto B) y en todo el compresor (hasta el punto 2), se produce un aumento de temperatura a entropía constante, lo que conlleva un aumento de la presión. Entre los puntos 2 y 3 (cámara de combustión) se introduce y se quema el combustible, lo que aporta energía calorífica al sistema a presión constante, provocando un aumento tanto de la temperatura como de la entropía. En la turbina, así como en la tobera, el flujo de aire pierde temperatura y presión, manteniendo constante la entropía, lo que acelera el chorro de gases de salida. Como el proceso de funcionamiento del turboreactor es continuo, este ciclo es cerrado, ya que el conjunto de procesos se produce simultáneamente.

En la *Figura 2.20*, se puede comparar las gráficas presión - volumen y temperatura-entropía del ciclo Brayton.

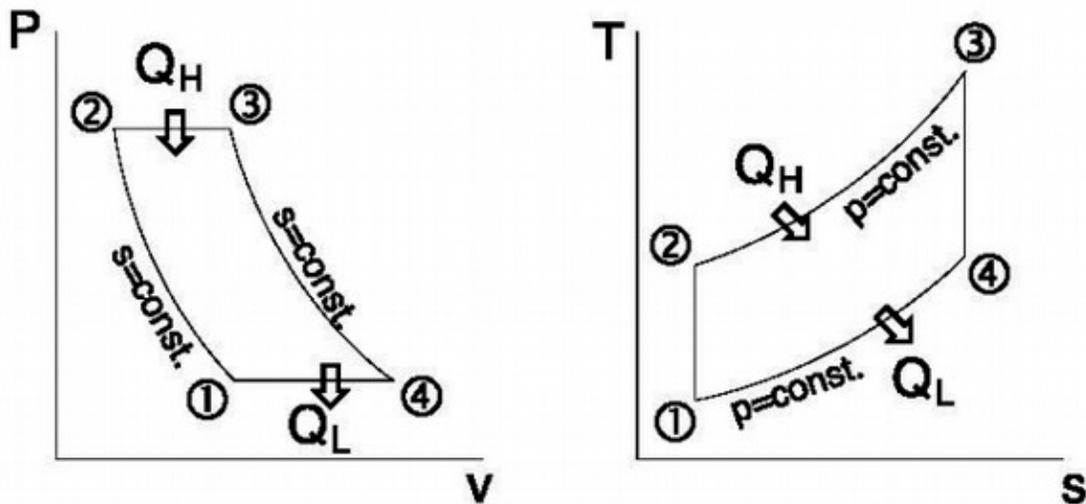


Figura 2.20. Comparación de las gráficas P-V y T-S del ciclo Brayton⁽¹¹⁵⁾

En la *Figura 2.21* se observa las diferentes fases de funcionamiento del motor en un diagrama presión-volumen comparando el ciclo ideal con el ciclo real (considerando pérdidas):

- Compresión de admisión.
- 1-2. Compresión en el compresor.
- 2-3. Combustión en cámaras.
- 3-4. Expansión en turbinas.
- 4-5. Expansión en tobera.

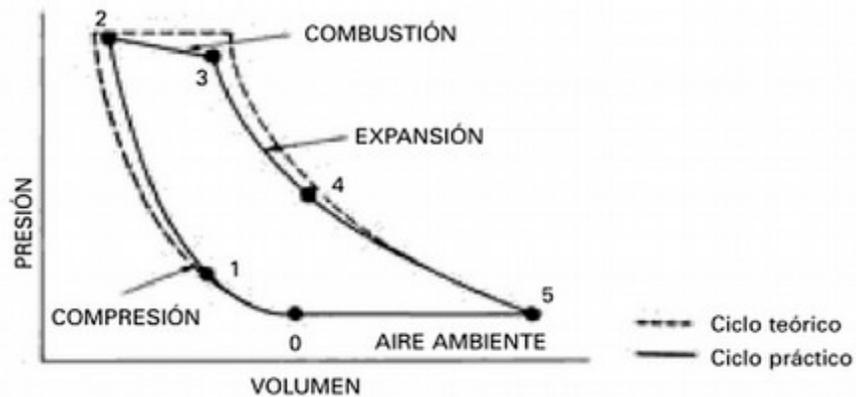


Figura 2.21. Ciclos Presión-Volumen teórico y práctico del ciclo de Brayton

En la *Figura 2.21* también se puede diferenciar el ciclo teórico del práctico, en el que principalmente se distingue la imposibilidad de conseguir una combustión a presión constante.

2.4.3 Uso de biocombustibles en turborreactores

Existen pruebas previas en motores a reacción con hasta el 100% de porcentaje de biocombustible y otras mezclas al 50% con queroseno de aviación, obteniendo muy buenos resultados no sólo en cuanto a rendimiento sino también con respecto a las emisiones, que mejoraron con el uso de biocombustibles de origen vegetal incluso de origen animal⁽³⁰⁾. Dichos estudios concluyen que el empuje es comparable al obtenido con 100% queroseno, el rendimiento térmico se maximiza al utilizar 100% biocombustible, no hay cambios apreciables en las temperaturas de los gases entre los diferentes combustibles probados, y las emisiones de CO y NO se vieron reducidas usando biocombustibles.

Las mezclas de queroseno de aviación con biocombustibles de origen oleaginoso parecen prometedoras. Suponen una mejora en las emisiones sin una variación sustancial del empuje ofrecido por el motor, implicando el uso de biocombustible una mayor eficiencia térmica, mientras que las temperaturas a la entrada y a la salida de la turbina no variaron significativamente. Por lo tanto, el uso de mezclas de biocombustible parece prometedor⁽¹⁴⁾.

2.4.3.1 Antecedentes del uso de biocombustibles en aviación

El uso de biocarburantes en aviación puede ser de gran utilidad para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero tanto como para disminuir costes.

Los biocarburantes utilizados para sustituir al queroseno en la aviación comercial han de ser capaces de cumplir con dos requisitos fundamentales principalmente: tener un bajo punto de congelación para poder resistir las bajas temperaturas a las que están expuestos durante el vuelo y tener un alto contenido energético por unidad de volumen.

Por añadidura, la sustitución parcial o total de queroseno comercial convencional (Jet A1) por biocombustibles no debe afectar a las condiciones de funcionamiento ni de almacenaje ya que, de otra manera, se retrasaría la introducción de los biocombustibles significativamente al verse obligados los fabricantes de aeronaves a rediseñar de nuevo los motores, e igualmente, las compañías aéreas y los aeropuertos tendrían que desarrollar nuevas infraestructuras para el suministro del carburante.

El sector de la aviación comercial está actualmente comprometido con el desarrollo de biocombustibles que sean compatibles con el queroseno comercial Jet A1, esto es, que se puedan mezclar con los combustibles fósiles convencionales hasta que sea posible producirlos en calidad y cantidad suficiente para sustituir por completo a los combustibles fósiles. En los experimentos, el biocombustible es mezclado con el queroseno fósil, debido a que su poder calorífico es ligeramente menor que el del combustible tradicional Jet A1.

Para producir bioqueroseno, las fuentes de materia prima más investigadas hasta ahora han sido⁽¹¹⁶⁾:

- Aceites vegetales: como la Camelina y la Jatropha principalmente, aunque también se han estudiado otros cultivos como el coco, el babasú, las halófitas, etc.
- Lignocelulósicas: cardo, acacia, eucaliptos, residuos agrícolas y forestales etc.
- Algas: macroalgas y microalgas.
- Desechos orgánicos: sebo y aceite de cocina.

La elección del cultivo podrá depender de varios factores: rendimiento por hectárea, necesidades de consumos energéticos, resistencia a factores bióticos y abióticos, facilidad del cultivo y viabilidad energética⁽¹¹⁷⁾.

Teniendo esto en cuenta los materiales lignocelulósicos y los lipídicos procedentes de algas son los mejores candidatos. Actualmente, estas variantes se encuentran en un estado técnico poco desarrollado para producciones a gran escala e insuficientemente viables desde un punto de vista comercial. En el corto y medio plazo, la opción más viable y en consecuencia la más perseguida también por los actores del sector de aviación, es la utilización de aceites vegetales y/o residuos orgánicos⁽¹¹⁸⁾.

Desde 2008, han sido muchas las iniciativas que han utilizado biocombustibles en vuelos⁽⁴⁰⁾.

Virgin fue la primera compañía que propuso el uso de biocarburantes en vuelos reales. Un avión Boeing 747 en febrero de 2008 voló desde el Heathrow en Londres al aeropuerto de Ámsterdam utilizando queroseno mezclado con un biocarburante proveniente de palma de babasú brasileña mezclada con aceite de cacahuete. Uno de los cuatro motores del avión se conectó a un tanque específico que con una mezcla de queroseno y biocarburante al 20%.

Boeing, entre diciembre de 2008 y enero de 2009, organizó vuelos de prueba para diferentes aerolíneas, donde se utilizaron mezclas al 50% de queroseno con bioqueroseno procedente de camelina, jatropha y algas.

El 30 de diciembre 2008 Air New Zealand voló un Boeing 747-400 en un motor con un 50% de biocombustibles derivados de la jatropha y un 50% de queroseno.

El 7 de enero 2009, Continental Airlines hizo un vuelo con un avión Boeing 737-800 con una mezcla al 50% de bioqueroseno procedente de jatropha y de algas.

Japan Airlines el 30 de enero de 2009 voló un Boeing 747-300 con motores de P&W con el 50% de bioquerosenos procedentes de camelina, algas y jatropha y un 50% de queroseno.

EADS (European Aeronautic Defence and Space) en junio de 2010 consiguió realizar el primer vuelo con el 100% de biocombustibles, proveniente de algas.

En junio de 2011, un año después, la aerolínea KLM en un viaje Ámsterdam-París realizó el primer vuelo comercial en todo el mundo con el 100% de biocombustibles, procedentes de aceite de cocina.

La aerolínea Lufthansa, realizó cuatro veces al día, durante un período de seis meses entre julio 2011 y enero 2012, un total de 1187 vuelos Hamburgo-Frankfurt, que supusieron un ahorro de 1471 toneladas de emisiones de CO₂.

En España en octubre de 2011, un Airbus 320 realizó el trayecto entre Madrid y Barcelona empleando como carburante una mezcla de 25% de biocombustible y 75% de queroseno tradicional. Iberia, en colaboración con Repsol, impulsaron este primer vuelo en nuestro país con bioqueroseno procedente de aceite de camelina. La estimación de ahorro de emisiones de CO₂ para este vuelo se sitúa en torno a 1500 kg⁽¹¹⁹⁾.

2.5 Motor alternativo de ciclo Diésel

El motor de ciclo diésel está ampliamente extendido en la industria del transporte tanto marítimo como por tierra (camiones, trenes, automóviles...), maquinaria pesada de diferentes tipos de explotaciones (máquinas de cantera, todo tipo de maquinaria agrícola), industria y generación de energía por lo que la ampliación del alcance del biocombustible estudiado para motores a reacción a esta gran variedad de aplicaciones supone una cobertura muy extensa de aplicación. Además, por trabajar estos motores en condiciones menos extremas, son menos exigentes con el combustible.

El motor de ciclo diésel basa su funcionamiento en un proceso de combustión a presión constante a diferencia del motor de ciclo Otto (encendido por chispa). Su tipo de funcionamiento permite el uso de productos procedentes de la destilación del petróleo más pesados que la gasolina, requerida para motores por encendido por chispa.

2.5.1 Introducción al motor Diésel

Rudolf Diesel desarrolló la idea del motor diésel y lo patentó en Alemania en 1892. Su innovación era crear un motor con alta eficiencia. Los motores de ciclo Otto a gasolina se inventaron en 1876 y en esa época eran poco eficientes. Las principales diferencias entre el motor de ciclo Diesel y de ciclo Otto son:

- Un motor de ciclo Otto admite aire mezclado con gasolina, comprime y posteriormente enciende esta mezcla mediante una chispa. Por el contrario, el motor de ciclo Diesel solamente aspira aire, lo comprime y después inyecta el combustible al aire comprimido careciendo de bujía. La temperatura a la cual se encuentra aire al haber sido comprimido produce que el combustible se encienda directamente al inyectarse.
- El motor de ciclo Diesel tiene una relación de compresión bastante mayor que el motor de ciclo Otto: estos últimos suelen presentar una relación de entre 8:1 y 12:1, mientras los motores de ciclo Diesel comprimen a una relación que va desde 14:1 hasta 25:1 aproximadamente. La mayor eficiencia de los motores de ciclo Diesel viene en parte justificada por esta mayor relación de compresión.

- En un motor diésel el inyector suele ser el componente más complejo y se ha beneficiado de grandes avances. El inyector debe ser capaz de pulverizar el combustible finamente mientras resiste las elevadas presiones y temperaturas existentes dentro del cilindro.
- Respecto a la gasolina, el combustible diésel es más aceitoso y pesado, y menos volátil. Tiene un punto de ebullición más elevado que el del agua. Las cadenas de carbono son más largas que la gasolina (la gasolina típica es C_9H_{20} mientras el diésel es típicamente $C_{14}H_{30}$).
- El gasóleo tiene una densidad de energía superior a la de la gasolina. Debido a ello y a la mayor eficiencia térmica de los motores diésel, se explica por qué los motores diésel presentan menores consumos específicos que los motores de gasolina.

2.5.2 Funcionamiento básico del motor Diesel

Existen motores diésel de 2 tiempos (también llamados de acción simple) y de 4 tiempos. Los más habituales son los de 4 tiempos, que son sobre los que se va a desarrollar el estudio. La inmensa mayoría de motores que utilizan combustibles líquidos para obtener potencia de giro en un eje son motores alternativos. Cuentan con un sistema biela-manivela mediante el cual transmiten la energía calorífica cedida por el combustible en potencia de giro al cigüeñal.

Como motor alternativo, presenta similitudes con el motor alternativo de gasolina. En la *Figura 2.22* se muestra el diagrama teórico del ciclo Diesel, y en la *Figura 2.23* una representación gráfica de las diferentes fases donde se pueden comprobar las posiciones y movimientos de los diferentes elementos móviles. Se pueden diferenciar 4 fases en su ciclo:

- 1) **Admisión:** con la válvula de escape cerrada y la de admisión abierta, el pistón desciende, admitiendo aire en el interior del cilindro.
- 2) **Compresión:** una vez el pistón llega al punto muerto inferior, la válvula de admisión se cierra. Al permanecer cerradas las dos válvulas, durante el movimiento ascendente del pistón se comprime el aire, reduciendo su volumen entre 14 y 22 veces, según un parámetro de diseño conocido como relación de compresión.
- 3) **Encendido, combustión y expansión:** esta fase se inicia cuando el pistón está en el punto muerto superior después del tiempo de compresión. El aire se encuentra a alta presión y temperatura, por encima del punto de inflamación del gasóleo. Se inyecta entonces el combustible que pasa a reaccionar con el oxígeno contenido en el aire, se produce una expansión a presión constante hasta que el pistón llega de nuevo al punto muerto inferior.

- 4) **Escape:** desde el punto muerto inferior, con la válvula de escape abierta, se inicia el movimiento de barrido de los gases quemados. Una vez el pistón llegue de nuevo al punto muerto superior se iniciará nuevamente el ciclo.

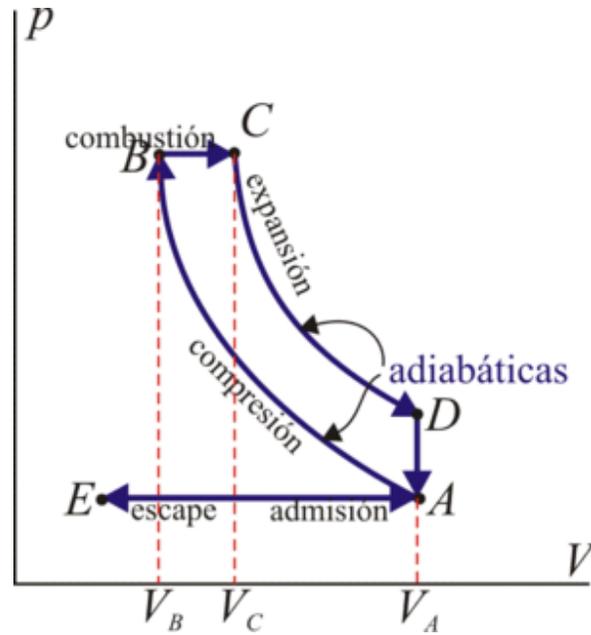


Figura 2.22. Diagrama teórico del ciclo Diesel⁽¹²⁰⁾

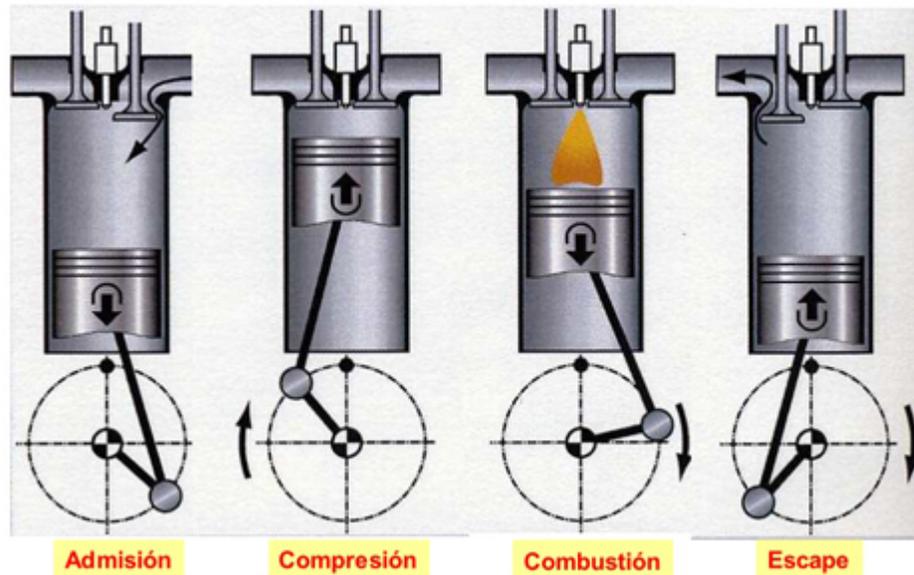


Figura 2.23. Fases del motor de ciclo Diesel⁽¹²¹⁾

El ciclo teórico y el práctico no son idénticos. La inyección comienza instantes antes de que el pistón llegue al punto muerto superior después del tiempo de compresión, y las válvulas de admisión y escape cuentan con unos grados de avance de apertura y retraso de cierre respecto al ciclo teórico, ya que los gases tienen cierta cinética y el combustible no reacciona de manera espontánea con el oxígeno. Sólo los motores diésel muy lentos se aproximan bastante al ciclo teórico.

La diferencia principal con el motor alternativo de ciclo Otto estriba principalmente en que el motor Diesel no requiere de sistema de encendido, inflamándose el combustible al entrar en contacto con el aire comprimido que se encuentra a mayor presión y temperatura que en el motor de ciclo Otto. Además, el motor de ciclo Otto suele comprimir aire ya mezclado con combustible (gasolina habitualmente), mientras que el de ciclo Diesel solamente comprime aire para posteriormente inyectar el gasóleo a alta presión y en un lapso de tiempo concreto. El sistema de alimentación de combustible es, por lo tanto, de especial relevancia en un motor diésel debido a su complejidad y exigencias.

2.5.3 Uso de biocombustibles en motores de ciclo diésel

El uso de biocombustibles en motores diésel a día de hoy es una realidad. El gasóleo de los surtidores debe poseer un 7% como mínimo de biodiésel, según la legislación actual vigente. Desde hace años se han realizado pruebas con aceites vegetales, incluso sin tratar, en motores diésel. En algunos motores diésel de inyección indirecta se puede llegar a sustituir totalmente el gasóleo fósil por aceite vegetal crudo, mientras que los motores diésel de inyección directa requieren de modificaciones y adecuación del combustible y de los sistemas para garantizar la fiabilidad mecánica⁽¹²²⁾. No sólo hay que tener en cuenta el rendimiento y la fiabilidad de los motores, sino que existen también diferentes factores del combustible que afectan a las emisiones⁽¹²³⁾. Nanjundaswamy y Tatur en su estudio sobre diferentes parámetros del combustible que afectan a las emisiones en el motor diésel concluyeron⁽¹²³⁾:

- Los combustibles con alto número de cetano consiguen una mayor eficiencia bajo la mayoría de las situaciones.
- A baja carga del motor, elevar el número de cetano supone un incremento de las emisiones de NO_x.
- Un número de cetano menor supone mayor eficiencia con mayores avances de inyección.
- La eficiencia del combustible está influenciada por la densidad, el número de cetano y el poder calorífico.
- El biodiésel muestra mayor eficiencia debido a que aporta oxígeno que ayuda a la combustión. Sin embargo, genera más NO_x y aumenta el consumo específico, debido al contenido en oxígeno y a su poder calorífico ligeramente más bajo.
- El biodiésel genera menos humos.
- Las inyecciones piloto suponen un impacto en las emisiones y la eficiencia, en especial al usar combustibles con un número de cetano bajo.

2.5.3.1 Antecedentes del biodiésel

El uso de aceites vegetales como combustible no es nada nuevo, hay que remontarse al final del siglo XIX con la invención del motor Diesel^(124, 125). En 1900, en la Exhibición Universal de París, la compañía Otto mostró un pequeño motor que, a petición del gobierno francés, funcionó usando únicamente aceite de cacahuete^(126, 127). El motor, que en un principio fue diseñado para funcionar con gasóleo, funcionó con aceite vegetal sin ninguna modificación.

Durante la Segunda Guerra Mundial, se utilizaron aceites vegetales para alimentar motores en áreas aisladas⁽¹²⁸⁾. Por ejemplo, en el Puerto de Abidjan (Costa Marfil), donde estaba comenzando a ser difícil suplir gasóleo habitual, la empresa de construcción del puerto alimentó sus motores de entre 50 y 800 hp de potencia con aceite de palma filtrado en filtros a presión, con un consumo de 100 toneladas por mes⁽¹²⁹⁾.

Sin embargo, a pesar de la viabilidad técnica, el aceite vegetal no podía ser aceptado como combustible por ser más caro que los combustibles derivados del petróleo por aquellos momentos.

El interés por los combustibles vegetales resurgió de nuevo con la crisis del petróleo de 1970. Varios países lanzaron programas de investigación a la vez, para optimizar el uso de los aceites vegetales como combustibles⁽¹²⁹⁾.

Multitud de investigadores de diferentes países están todavía investigando acerca del uso de diferentes tipos de aceite vegetal como sustitutos del gasóleo⁽¹³⁰⁾. Por ejemplo, el aceite de soja se está probando y usando en EEUU, al igual que el aceite de girasol y el aceite de colza en Europa, el aceite de palma en el sudeste de Asia⁽¹³⁰⁾, y el aceite de semilla de algodón y de jatrofa en el este de África⁽¹³¹⁾.

El aceite vegetal es conocido por su buen rendimiento como combustible (eficiencia, emisiones, etc.) pero también por los problemas que presenta su uso directo: filtros obstruidos, depósitos en cabeza de pistón y cámara de combustión, etc⁽¹³²⁾.

En la *Tabla 2.5* se muestran características físicas de los aceites crudos en comparación con el gasóleo habitual.

Se hace necesario tratar previamente el aceite vegetal para poder utilizarlo en motores de ciclo Diesel con garantías. Uno de los procesos de optimización de los aceites es la transesterificación de los triglicéridos, haciendo reaccionar el aceite con un alcohol (como el metanol) en presencia de un catalizador, dando como resultado glicerina y metil-ésteres de ácidos grasos (biodiésel).

Tabla 2.5. Características físicas de aceites vegetales comparadas con el gasóleo⁽¹³³⁾

Aceite	Densidad a 20 °C	Punto de inflamabilidad (°C)	Número de cetano	Poder calorífico (MJ/kg)	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	Punto de fluidez (°C)
Gasóleo	836	93	50	43.8	3-7.5	<-5
Algodón	921	243	35-40	36.78	73	-1
30-37	77	280	38-40	36.92	95-106	31
Copra	915	-	40-42	37.1	30-37	20-28
Colza	915	320	32-36	37.4	77	-11
Girasol	925	316	35-37	37.75	55-61	-5
Soja	920	330	36-38	37.3	58-63	-4
Cacahuete	914	258	39-41	39.33	85	9
Jatrofa	920	240	45	38.85	55	3
Lino	940	241	35	39.307	45-50	1.7
Maiz	915	277	98	39.5	60-64	-1.1

El uso de biodiésel en motores diésel sustituyendo totalmente al gasóleo convencional no supone grandes diferencias de desempeño, si bien no todos los sistemas de alimentación de combustible de los motores diésel están diseñados para trabajar largos periodos de tiempo con 100% biodiésel⁽¹³⁴⁾.

Como se detalló anteriormente, en la actualidad existe obligación de que el gasoil de los surtidores incorpore al menos un 7% de biodiésel, ampliándolo hasta un 10% para el año 2020 según Directiva UE 2015/1513.

Debido a la problemática que supone el uso de alimentos o superficies de cultivo a combustibles, en vez de destinarlo a la alimentación humana, se ha hecho necesario investigar con productos residuales para obtener bioaceites susceptibles de ser usados como combustibles que no interfieran con el consumo humano, con pruebas satisfactorias en motores diésel: Yang et al. realizaron pruebas con mezclas de bioaceite de cáscara de café en un motor diésel de un generador de 12 kW y concluyeron que si bien se redujeron las emisiones de NO_x, se produjo un humo más denso⁽²⁰⁾; Lee et al. ensayaron con mezclas de bioaceite pirolítico de cedro japonés en un motor diésel de inyección directa concluyendo que con mezclas hasta el 30% de bioaceite el rendimiento del motor era equiparable y, si bien las emisiones de NO_x se vieron reducidas, otras (CO, HC) aumentaron⁽¹³⁵⁾; Chiaramonti et al. obtuvieron buenos resultados utilizando mezclas de bioaceite pirolítico si bien aseveraron que los bioaceites deberían ser precalentados para reducir su viscosidad y filtrados previamente a su uso⁽¹³⁶⁾. La mayor parte de los residuos forestales y agrícolas son sólidos, el método para obtener un bioaceite de dichos residuos suele ser la pirólisis⁽¹³⁷⁾, comentada previamente.

En los últimos años, se está investigando el uso de residuos poliméricos, con diversos plásticos de desecho y residuos de neumáticos sometidos a pirólisis, para obtener un biocombustible que sustituya al gasóleo: Syamsiro et al. comprobaron que, al utilizar mezclas de gasóleo con aceite pirolítico proveniente de pirólisis de polietileno residual en un motor diésel, las emisiones variaron al igual que en los ensayos de Lee et al. vistos en el párrafo anterior mientras que la eficiencia térmica mejoró y el consumo específico se redujo ligeramente⁽¹³⁸⁾; Kalargaris et al. obtuvieron un rendimiento similar al utilizar gasóleo ó aceite pirolítico de diferentes plásticos mientras que las emisiones de NO_x aumentaron⁽¹³⁹⁾; por su parte, Shekhar et al. resumieron que los aceites pirolíticos de varios plásticos de desecho tienen propiedades muy similares al gasóleo y no producen cambios destacables al utilizarlos en motores diésel, mientras que las emisiones se vieron afectadas, reduciendo el CO pero aumentando el CO₂ y los NO_x al aumentar las exigencias del motor⁽¹⁴⁰⁾.

2.5.3.2 Gasóleo R33

El gobierno de los EEUU prometió en 2015 reducir las emisiones de gases de efecto invernadero entre un 26 y un 28% para el año 2025⁽¹⁴¹⁾. Por su parte, la Unión Europea reguló reducir en un 40% las emisiones de gases de efecto invernadero para el año 2030, tomando como referencia los niveles de 1990⁽¹⁴²⁾. El sector del transporte es uno de los mayores productores de gases de efecto invernadero⁽¹⁴³⁾.

En base a lo anterior, se ha desarrollado un nuevo biocombustible llamado Diesel R33. Con este combustible se cumplirían las exigencias europeas, consiste en un 7% de metil-ésteres de aceite de cocina usado (biodiésel), un 26% de aceite vegetal hidrotratado (hidrobiodiésel) y un 67% de gasóleo convencional con aditivos de primera calidad denominados “conjunto de aditivos de alto rendimiento R33”. La viabilidad técnica de este combustible ha sido comprobada en diferentes generaciones de motores y de sistemas de tratamiento de gases de escape, en total se ha probado sobre 280 vehículos (vehículos diésel pesados, ligeros, de pasajeros, autobuses y maquinaria) durante un año, consumiendo un total de 1.9 millones de litros de gasóleo R33 sin ningún tipo de fallo y con un rendimiento equiparable, y aunque las emisiones de NO_x aumentaron, las de CO y HC se vieron reducidas⁽¹⁴⁴⁾.

2.6 Calderas y quemadores

De acuerdo con la ITC-MIE-AP01, caldera es cualquier máquina de presión donde el calor procedente de una fuente de energía cualquiera se transforma en energía utilizable, mediante un fluido de transporte en fase líquida o vapor. Quemador es todo dispositivo que se utiliza para generar calor mediante el uso de un combustible, para diferentes aprovechamientos como puede ser para calentar otro fluido caloportador en el caso de calderas y calefacción de convección o aprovechar el calor generado directamente para procesos diversos.

Debido a sus condiciones de funcionamiento son dispositivos con menores exigencias respecto al combustible que las anteriores máquinas térmicas vistas (motores de ciclo Brayton y

de ciclo Diesel) por lo que la adaptación del biocombustible a este tipo de aprovechamientos no supondrá mayor inconveniente. Al trabajar en condiciones mucho más estables y constantes que los anteriores no precisan de combustible con un punto de congelación tan bajo, ni de sistemas de inyección tan avanzados que pudieran verse afectados, de la misma manera que los complejos inyectores de los motores diésel, por el uso de un combustible menos refinado.

Además de generación de calor para calefacción, en la industria las calderas se utilizan para generar vapor, que tiene diferentes aplicaciones:

- Esterilización (tindarización) en hospitales, comedores...
- Calentamiento de otros fluidos, como en el caso de la industria petrolera, donde se utiliza vapor para calentar petróleos pesados y mejorar así su fluidez.
- Generar electricidad mediante el uso de un ciclo Rankine. La parte fundamental de las centrales termoeléctricas es la caldera.

La adaptación del biocombustible para calderas y quemadores supondría un importante ahorro en emisiones sin tener que realizar adaptaciones añadidas. Se han realizado pruebas con resultados satisfactorios, con una combustión estable, una ligera reducción en el calor aportado, y unas emisiones de CO y NO_x ligeramente superiores, debido en gran parte a la peor atomización del bioaceite pirolítico por su mayor viscosidad, las emisiones de HC se mantienen sin cambios destacables^(106, 145).

2.7 Explosivos tipo ANFO

El nombre de este explosivo de alto orden proviene del inglés, al utilizarse nitrato de amonio (Ammonium Nitrate) mezclado con Fuel Oil u otro derivado del petróleo. Estos combustibles derivados del petróleo pueden ser desde gasolinas a incluso aceites de motor. Estas mezclas son muy seguras y los componentes son fáciles de adquirir por lo que son muy utilizadas por las empresas mineras y de demolición.

2.7.1 Reseña histórica sobre los explosivos

El aprovechamiento de la energía química de los explosivos como medio de fragmentación se introdujo por el s. XVII, se utilizaba pólvora negra como herramienta de arranque en obras civiles y minería.

El uso no militar de la pólvora negra se puede considerar como una de las mayores innovaciones tecnológicas de todos los tiempos, desempeñando un importante papel en el campo de la minería y las obras públicas. Su origen es incierto, aunque se supone que se descubrió accidentalmente en la China del siglo IX por alquimistas mientras buscaban el elixir de la inmortalidad. Fabricaban la pólvora mezclando nitrato potásico, carbón vegetal y azufre. Las desventajas que limitaban su uso fueron la gran cantidad de humos nocivos que produce su combustión y el importante riesgo de ignición del gas grisú y del polvo de carbón.

Durante finales del siglo XIX surgieron el detonador, los explosivos rompedores y los explosivos de seguridad como grandes avances tecnológicos, lo que supuso el principio del fin del uso de pólvora negra a gran escala. La nitroglicerina fue descubierta en 1842 por el italiano Ascanio Sobrero. Tiene un mayor poder rompedor que la pólvora negra, pero su fabricación, manejo y la dificultad para iniciarla de manera controlada entrañaban un riesgo considerable. El hecho que supuso el comienzo de la era de la nitroglicerina, y al poco tiempo, del resto de los explosivos rompedores, fue la invención del detonador por parte de Albert Nobel. Inicialmente consistía en un tubo de madera hueco conteniendo pólvora negra que se iniciaba con una mecha, la onda de presión generada era capaz de iniciar la nitroglicerina de forma fiable. Tres años después Nobel sustituye por fulminato de mercurio el explosivo de este detonador, introduciéndolo en una cápsula de cobre. Posteriormente en 1875, Albert Nobel patenta la gelatina explosiva, un producto plástico más potente que la nitroglicerina, al aportar nitrocelulosa a su composición para equilibrar el balance de oxígeno. Sin embargo, debido a las elevadas temperaturas de la explosión, eran frecuentes los accidentes al inflamarse el gas grisú y el polvo de carbón en las minas subterráneas. Las formulaciones con nitrato amónico superaban los ensayos de seguridad y eran altamente potentes⁽¹⁴⁶⁾.

En los años 50 se comienza a utilizar de forma masiva las mezclas explosivas con nitrato amónico en su composición, al fabricarse nitrato amónico en forma de gránulos porosos. En 1955 Robert W. Acre crea la akremita, mezclando nitrato amónico con combustibles sólidos. Posteriormente se sustituyen estos combustibles sólidos por fuel-oil, naciendo así los explosivos tipo ANFO⁽¹⁴⁶⁾.

2.7.2 Particularidades de los explosivos tipo ANFO

Los explosivos tipo ANFO (**Ammonium Nitrate – Fuel Oil**) son mezclas explosivas ampliamente utilizadas hoy en día, que surgieron siguiendo la línea de reducir el contenido en nitroglicerina (o nitroglicol) del explosivo para incrementar su seguridad. Se suele utilizar fuel oil No. 2, o gasóleo, pero también queroseno, o incluso elementos sólidos como polvo de carbón y madera pulverizada. Suelen estar compuestos por aproximadamente un 94 % de nitrato de amonio (que actúa como oxidante) y aproximadamente un 6 % de fuel oil (que actúa como combustible o reductor) en masa. Las cantidades de nitrato de amonio y combustible varían según la longitud de la cadena hidrocarbonada del combustible utilizado, los porcentajes van del 90% al 97% de nitrato de amonio y del 3% al 10% de combustible. Este tipo de explosivo se utiliza en minería y en voladuras civiles. La explosión del ANFO es sin destello, y la onda expansiva es muy poderosa en relación a la poca cantidad que se ha de usar⁽¹⁴⁷⁾.

Como se indicó anteriormente, los explosivos tipo ANFO son explosivos de alto orden. Esto quiere decir que se descomponen en régimen de detonación, a una velocidad mucho mayor que la deflagración. Es poco sensible, por lo que es seguro de manejar y requiere de un iniciador eficiente para ser detonado.

La eficiencia del ANFO es aproximadamente el 80% de la del TNT, aunque si se mezclan otros combustibles en vez de fuel oil puede superar al TNT en esos términos. Requiere de mezclas uniformes para poder extraer todo su potencial explosivo⁽¹⁴⁸⁾.

Las características de este explosivo son las siguientes⁽¹⁴⁹⁾:

- Baja / media potencia.
- Muy baja densidad (0,8).
- Nula resistencia al agua, ya que el nitrato amónico es soluble en agua y pierde su capacidad de detonar.
- Baja velocidad de detonación (2.000 - 3.000 m/s).
- No son sensibles al detonador, por lo que necesitan de otro explosivo para iniciarse correctamente, lo que puede conseguirse con cordones detonantes, cebos de dinamita gelatinosa, cartuchos de hidrogel o multiplicadores.

Debido a su consistencia granular y a la solubilidad del nitrato amónico, no resisten al agua, por lo que su aplicación en barrenos que contengan este elemento está totalmente desaconsejada. Por el contrario, esta consistencia granular hace que el explosivo ofrezca una importante ventaja, y es la de que resulta muy fácil la carga mecanizada del mismo. Generalmente este producto se comercializa a granel, tanto ensacado como expedido en camión tolva para su utilización directa, si bien también se suministra encartuchado.

En ocasiones se introduce cierta cantidad de polvo de aluminio metal, cuya oxidación durante la detonación es la de incrementar el calor de explosión y, por tanto, la potencia del explosivo. Se obtiene así el producto denominado ALANFO (ALuminium + Ammonium Nitrate + Fuel Oil)⁽¹⁴⁹⁾.

El ANFO también se suele mezclar con otros explosivos tales como hidrogeles o emulsiones para formar, en función del porcentaje de ANFO o ANFO Pesado (aproximadamente un 70% emulsión o hidrogel y 30% ANFO). En la *Figura 2.24* se muestran los gránulos de explosivo tipo ANFO⁽¹⁴⁹⁾.



Figura 2.24. Explosivo tipo ANFO⁽¹⁴⁹⁾

Los explosivos tipo ANFO se utilizan como carga de columna en voladuras en minería a cielo abierto, en canteras y obra pública, sin presencia de agua. Se pueden emplear a granel desde camión tolva proporcionando un gran rendimiento de carga.

2.7.3 ANNM

La mezcla de nitrato de amonio con nitrometano (ANNM) es uno de los explosivos improvisados basados en nitrometano más potentes. Suelen contener hasta un 40% de nitrometano en masa, lo que resulta en un lodo húmedo. A veces se añade mayor proporción de nitrato de amonio para reducir su liquidez y hacerlo más fácil de manejar y almacenar. Los explosivos ANNM son más sensibles y más fáciles de detonar que los explosivos ANFO habituales⁽¹⁵⁰⁾.

2.7.4 Combustibles no convencionales para fabricación de explosivos tipo ANFO

Los explosivos tipo ANFO suponen un bajo coste para realizar voladuras, aunque este coste puede reducirse aún más al sustituir el fuel oil por otros combustibles alternativos. Se han investigado diferentes mezclas comparando la velocidad de detonación y verificando la importancia de estos combustibles en la mezcla explosiva. La sustitución del fuel oil proveniente del petróleo por biodiésel no supone una diferencia destacable en el desempeño del explosivo⁽¹⁵¹⁾. Se han probado explosivos tipo ANFO fabricados con aceite lubricante usado proveniente de equipamiento de minería, que además de detonar con una potencia similar al ANFO habitual, presenta una decente estabilidad térmica⁽¹⁵²⁾. Assis et al. realizaron pruebas incluyendo biomasa residual sólida mezclada con nitrato amónico, aunque los resultados no fueron equiparables, suponiendo una reducción en la velocidad de la detonación probablemente causada por un reparto heterogéneo de los sólidos y una superficie en contacto menor entre los compuestos oxidantes y reductores⁽¹⁵¹⁾. Los bioaceites pirolíticos podrían sustituir al fuel oil al no contar con ese tipo de problemas, además, en el estudio anteriormente citado las pruebas con biodiésel devolvieron un rendimiento similar al uso de fuel oil original.

2.8 Justificación y objetivos

En base a todo lo anterior se procede al desarrollo particular de los procesos llevados a cabo para obtener un combustible líquido capaz de sustituir parcialmente al combustible derivado del petróleo en diferentes aprovechamientos. El bioaceite pirolítico es susceptible de ser utilizado en motores diesel y turbinas de gas^(135, 136), por lo que se probarán bioaceites con dos procedencias diferentes: de la planta *Cynara cardunculus* (cardo) y de orujillo de aceituna en diferentes máquinas térmicas. Para el primer caso, comenzamos con la obtención del bioaceite crudo de la planta *Cynara cardunculus* (cardo) a través de un proceso pirolítico, para posteriormente realizar una extracción con disolventes orgánicos con el objetivo de eliminar el agua de la fracción líquida obtenida en la pirólisis. Por otro lado se tomará bioaceite procedente de un proceso de gasificación de orujillo de aceituna en la planta de gasificación Movialsa S. A., que se someterá a un proceso de hidroxigenación para optimizarlo^(17, 18) y a un proceso de

emulsificación con ultrasonidos y emulsificantes químicos para mejorar las propiedades de la mezcla con combustible habitual y evitar la degradación temprana del bioaceite⁽¹⁹⁾.

Finalmente se realizarán las pruebas con los bioaceites obtenidos, procedentes de cardo y de orujillo de aceituna, en diferentes máquinas térmicas: un motor ciclo Brayton de fabricación propia a escala, un motor alternativo de ciclo diésel de automoción y una caldera de parafina líquida con vaporizador (sin malla, teniendo en cuenta diferentes parámetros de funcionamiento para comprobar la viabilidad de implantar el biocombustible pirolítico procedente de biomasa residual como sustituto parcial de los combustibles líquidos de origen fósil que energizan este tipo de máquinas térmicas. Para ampliar el abanico de posibilidades del uso del bioaceite, se empleará para la fabricación de bioexplosivos tipo ANFO.

Los principales objetivos se enumeran a continuación:

1. Obtención de bioaceite pirolítico en reactor de laboratorio.
2. Caracterización del bioaceite.
3. Extracción de la fracción de interés con disolventes orgánicos.
4. Emulsificación de bioaceite con surfactante y mediante ultrasonidos.
5. Hidrodesoxigenación del bioaceite pirolítico.
6. Fabricación de motor a reacción a escala.
7. Prueba de los diferentes bioaceites en el motor a reacción de fabricación propia.
8. Prueba de los diferentes bioaceites en motor diésel de automoción.
9. Ajuste de los parámetros de la centralita para aproximar el rendimiento del motor diésel adaptándolo a las características del biocombustible.
10. Prueba de los diferentes bioaceites en caldera/quemador.
11. Fabricación y prueba de explosivos tipo ANFO con los diferentes bioaceites.

Se observa que existe un amplio abanico de posibilidades para futuros estudios en este campo tecnológico.

3 PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se detallan las instalaciones utilizadas para la preparación de los biocombustibles a ensayar en motores y calderas, así como los métodos analíticos para la caracterización de los biocombustibles, la descripción del diseño del motor a reacción a escala y el resto de máquinas térmicas donde se han ensayado dichos biocombustibles, incluyendo la preparación de los explosivos tipo ANFO.

Se va a usar, como materia prima, biomasa procedente de cardo común y de orujillo (orujillo de aceituna). Se trata de productos residuales que no interfieren con el consumo humano, fáciles de obtener y su uso es sostenible ya que el orujillo es un residuo de la industria agrícola y el cardo puede obtenerse como biomasa residual del desbroce forestal o mediante cultivos energéticos en zonas yermas en desuso.

Para poder transformar la biomasa en los productos para obtener el biocombustible de interés se procederá a someter a la biomasa a procesos térmicos: el bioaceite de orujillo de aceituna se obtiene como subproducto de un proceso de gasificación y el bioaceite de cardo se obtiene mediante un proceso de pirólisis. Seguidamente, dichos bioaceites se someten a diferentes procesos: una extracción con disolventes orgánicos en el caso del bioaceite proveniente de cardo y una emulsificación e hidrodeshidrogenación para el bioaceite procedente de orujillo de aceituna. Finalmente, se realizarán las pruebas de los aceites optimizados resultantes de dichos procesos sobre el motor a reacción de fabricación propia, el motor diésel ligero de automoción, la caldera y para la fabricación de explosivos tipo ANFO.

El orden seguido fue el siguiente:

- Fabricación del motor a reacción a escala.
- Para el bioaceite procedente de cardo:
 1. Se tritura el cardo y se piroliza, reservando la fracción líquida resultante.
 2. Se realiza una extracción de la fracción líquida con disolventes orgánicos.
 3. Se realizan las pruebas en el motor a reacción de fabricación propia, un motor diésel ligero de automoción y una caldera doméstica sin malla.
- Para el bioaceite procedente de orujillo de aceituna, cedido por Movial S. A. como subproducto de un proceso de gasificación:
 1. Sobre una primera muestra se emulsifica con combustible fósil por medio de un surfactante y una máquina de ultrasonidos.
 2. Sobre otra muestra de bioaceite se llevara a cabo un proceso de hidrodeshidrogenación.

3. Se procede a comprobar el desempeño de dichos bioaceites optimizados resultantes en sustitución parcial del combustible fósil líquido en las diferentes máquinas térmicas: el motor a reacción para ensayos de fabricación propia, un motor diésel de automoción y una caldera doméstica sin malla. Asimismo, se utilizan para la fabricación de explosivos tipo ANFO, ampliando así el abanico de posibilidades de uso y el alcance del biocombustible.

3.1 Bioaceite procedente de cardo

Para obtener el bioaceite partiendo de cardo, en primer lugar se trocea la biomasa de cardo a un tamaño inferior a 2.5 mm para someter dicha biomasa triturada a un proceso de pirólisis. La fracción líquida resultante de la pirólisis se somete a un proceso de extracción con disolventes orgánicos. Finalmente, se mezcla el bioaceite optimizado resultante con combustible fósil previamente a la realización de las pruebas en el motor a reacción a escala, el motor diésel y la caldera.

3.1.1 Pirólisis

La pirólisis de cardo se llevó a cabo durante un periodo de tiempo de una hora, manteniendo una temperatura de 700 °C. Realizando la pirólisis de cardo a esa temperatura se optimiza la obtención de los productos de interés, con carbones de gran calidad y gases con alto contenido en hidrógeno y metano, obteniendo igualmente una gran cantidad de bioaceites⁽¹⁵³⁾.

3.1.1.1 Descripción del dispositivo de pirólisis

La instalación experimental utilizada para llevar a cabo los experimentos de pirólisis, que puede verse en la *Figura 3.1*, consta de las siguientes partes:

- Reactor.
- Sistema de calefacción y control de temperatura.
- Sistema de alimentación de gas.
- Sistema de condensación y recogida de alquitranes.

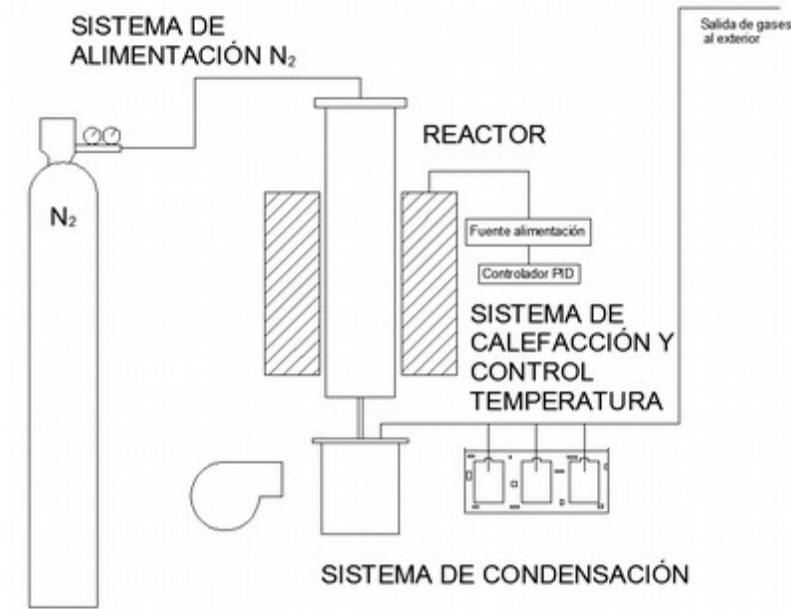


Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental para la pirólisis

- **Reactor**

El reactor, fabricado en acero inoxidable, está constituido por un tubo cilíndrico con un diámetro exterior de 168 mm y una longitud de 900 mm. El diámetro interior es de 154 mm, lo que permitirá la entrada de una cestilla que contendrá las muestras de cardo.

El reactor, cuya esquematización se puede apreciar en la *Figura 3.1*, cuenta con una tapadera superior y una inferior, ambas fijadas al cuerpo por tornillos. La primera tiene una entrada que sirve para introducir el gas utilizado como agente inerte en la pirólisis, que actuará como gas de arrastre (N_2 en este caso). Dicha tapadera dispone también de un racor para introducir el termopar que nos informará de la temperatura en el interior. La tapadera inferior presenta un orificio que conecta con el primer condensador y sirve como salida para gases y productos condensables.

- **Sistema de calefacción y control de temperatura**

El horno utilizado es eléctrico, monofásico (230 V, 50 Hz), de 7000 W de potencia, fabricado por la empresa Hobersal. Este equipo envuelve la parte central del reactor y es el encargado de proporcionar el calor necesario para que tenga lugar la pirólisis.

La cobertura del horno en forma hexagonal es de acero inoxidable y contiene en su interior una cavidad cilíndrica de 168 mm de diámetro para alojar al reactor. Contiene las resistencias eléctricas, y material aislante para evitar pérdidas al exterior.

El horno se abre por un lateral, como puede comprobarse en la *Figura 3.2*, confiando el cierre del mismo a tres presillas, dando así acceso al reactor.



Figura 3.2. Horno abierto (izda) y cerrado (dcha)

La temperatura del horno es regulada durante el proceso por un controlador de tipo PID (Proporcional Integrativo Derivativo), que se encarga de realizar medidas de temperatura en el interior del horno a través de un termopar, comparándolas con la temperatura que se desea mantener para calentar o no el reactor según sea necesario. El controlador PID se muestra en la *Figura 3.3*: dispone de un interruptor para el encendido y apagado del equipo, un fusible de seguridad y una pantalla donde se muestran la temperatura en el horno y la temperatura de consigna que puede modificarse a través de unos selectores situados en la propia pantalla.



Figura 3.3. Controlador PID de temperatura del horno

- **Sistema de alimentación de gas**

El gas de arrastre utilizado como agente inerte fue N_2 . Dicho gas se encuentra almacenado a presión en una botella de acero provista de un manorreductor, que se puede ver en la *Figura 3.4*. El caudal de gas de arrastre se regula con un rotámetro situado en la entrada del reactor. Esta regulación se efectúa con la ayuda de una válvula de aguja incorporada en el mismo.



Figura 3.4. Botella de nitrógeno

- **Sistema de condensación y recogida de alquitranes**

El sistema de condensación y recogida de alquitranes se encuentra a la salida del reactor. Los alquitranes y los otros fluidos resultantes de la descomposición son arrastrados por acción del N_2 . El sistema de condensación se incorpora a la instalación para garantizar que los productos condensables, formados por una fase orgánica de alquitranes y una fase acuosa, queden depositados en el fondo de los condensadores, mientras que los gases, más volátiles, impulsados por la corriente de nitrógeno, son arrastrados al exterior.

Para la recogida de alquitranes se emplean cuatro condensadores. El primero de ellos, representado en la *Figura 3.5*, es un recipiente cilíndrico de acero inoxidable con un diámetro interior de 24 cm y una altura de 36 cm y, por tanto, un volumen de 16.29 litros. Se encuentra situado debajo de la salida del reactor y está unido a él a través de un tubo. El condensador se enfría exteriormente con un ventilador (220 V, 415 W) de 900 r.p.m.



Figura 3.5. Primer condensador

A continuación del primer condensador se encuentran los demás condensadores, que son garrafas de 5 L sumergidas en un baño con agua y hielo, bajo cierto peso que permita una mayor inmersión en el agua, aumentando la superficie de contacto para un mejor intercambio de calor. Se pueden ver en la siguiente *Figura 3.6*.



Figura 3.6. Condensadores

3.1.1.2 Descripción del procedimiento

Se realiza el montaje de la instalación experimental. Para ello, se carga la cestilla contenedora con la muestra de biomasa de cardo, previamente secado y triturado con un tamaño de partícula de un diámetro inferior a 2 mm, y se pesa. Se puede ver la cestilla en la *Figura 3.7*. Posteriormente, se introduce en el reactor y se cierra por la parte superior con tornillos para asegurar la hermeticidad.



Figura 3.7. Cestilla con muestra de cardo

Se enciende el ventilador que enfría el condensador, colocado inmediatamente en la parte inferior del reactor, y se adiciona hielo en el baño que contiene el resto de condensadores con objeto de enfriar los gases desprendidos en el proceso de pirólisis y, así, conseguir la condensación de los alquitranes.

A continuación, se abre el flujo de N₂. Antes de proceder al encendido del sistema de calefacción, se mantiene durante unos minutos la corriente de gas inerte para asegurar su paso por toda la instalación experimental, garantizando así la eliminación del aire y de cualquier otro gas en el reactor, los condensadores o el conducto de expulsión de los gases.

Posteriormente, se conecta el sistema de calefacción programando el regulador. Las condiciones térmicas de realización del experimento son 700 °C. Alcanzada esta temperatura, se mantiene una hora pirolizando la muestra.

Transcurrido este tiempo y, una vez alcanzada la temperatura ambiente, se desconecta el horno y se saca la cestilla. El residuo carbonoso se elimina de la cesta, para poder llenarla con una nueva muestra y proceder a la siguiente pirólisis.

Cada cierto número de pirólisis se vacían los condensadores, almacenando la fracción líquida en garrafas para posteriormente eliminar su contenido acuoso en el proceso de extracción.

3.1.2 Extracción con disolventes orgánicos

Después del proceso de pirólisis, la fracción líquida obtenida de los condensadores se somete a un proceso de extracción con disolventes orgánicos, para separar la fase oleosa (bioaceite; fase de interés) de la fase acuosa, que se encuentra en elevada proporción en dicha fracción líquida⁽¹⁵⁴⁾. Este proceso permite seleccionar las fracciones más interesantes para las pruebas en motores y calderas, eliminando los compuestos acuosos. Los disolventes orgánicos empleados en la extracción fueron, éter etílico y acetato de etilo.

El procedimiento experimental seguido en el laboratorio se especifica en la *Figura 3.8*, de la manera que se detalla a continuación: en una probeta de 250 mL se pesan tres veces (750mL) 250 mL del aceite obtenido por pirólisis. Estos 750 mL se someten a agitación magnética y se calientan suavemente (40 °C) en un vaso de precipitados hasta que la mezcla se homogeniza. Una vez homogeneizada se filtra en embudo Büchner aplicando vacío para eliminar los restos de sólido que contiene y que se encuentran contaminando la fracción líquida de interés. El aceite obtenido (VT) se vuelve a pesar y se transfiere a un embudo de decantación de 2L. Se realizan tres extracciones sucesivas con un volumen del disolvente éter etílico VT/3 cada vez. La fracción orgánica obtenida se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra en embudo de pliegues y se reserva para evaporar el disolvente a presión reducida. La fase acuosa se extrae con un volumen total de 300mL de acetato de etilo en tres extracciones sucesivas (100 mL cada una). Nuevamente la fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra en embudo de

pliegues y se reserva para eliminar el disolvente a presión reducida. La fase acuosa resultante se reserva para su posterior caracterización.

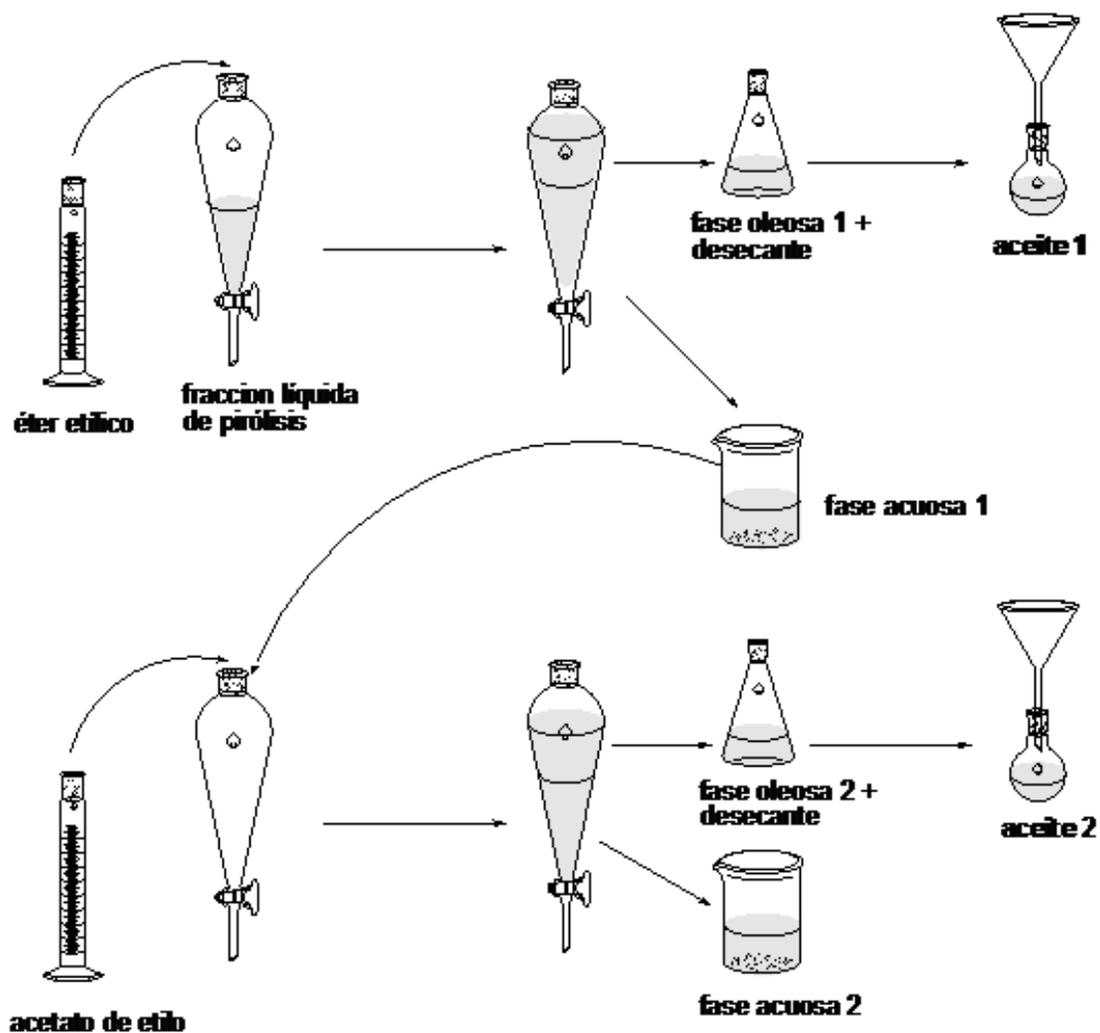


Figura 3.8. Procedimiento experimental de la extracción con disolventes orgánicos

Una vez obtenidos los aceites 1 y 2, los disolventes orgánicos se eliminan a presión reducida en el rotavapor de la Figura 3.9 y se recuperan para su reutilización en posteriores extracciones.



Figura 3.9. Eliminación en rotavapor de los disolventes orgánicos empleados en la extracción del bioaceite

3.2 Bioaceite de orujillo de aceituna

Para el caso del bioaceite de orujillo de aceituna obtenido como subproducto de un proceso de gasificación, dicho proceso se lleva a cabo en la planta Movial S. A. El fin principal del proceso es obtener gas, que se dedica a combustible para turbinas de generación de energía. Del proceso de gasificación se obtienen subproductos como son char (carbones) y la fracción líquida objeto de estudio por nuestra parte, compuesta por alquitranes, agua e hidrocarburos pesados principalmente⁽⁹⁶⁾. Esta fracción líquida es la que se va a tomar para optimizarla mediante procesos de emulsificación y de hidroxigenación para finalmente realizar las pruebas en el motor a reacción a escala, el motor diésel ligero de automoción, la caldera y para la fabricación de explosivos tipo ANFO.

La planta de cogeneración de Movial S. A. se alimenta por los gases procedentes de un proceso de gasificación de biomasa residual de la producción de aceite de oliva (orujillo de aceituna). Dicha planta utiliza tres motores Jenbacher J620 produciendo un total de 5.9 MW de electricidad, 5.600 kg/h de vapor saturado a 6 bares y 159 m³/h de agua caliente a 90 °C. El dispositivo de gasificación utiliza una tecnología de lecho burbujeante fluidizado, siendo 4 gasificadores en línea consumiendo 4000 kg/h de biomasa con una humedad del 10%, y generando 19600 kWh, lo que supone un rendimiento de 0.72 kg/kWe.

En la *Figura 3.10* se puede ver el dispositivo de gasificación de la planta Movial S. A.



Figura 3.10. Planta de gasificación de Movial S. A.

3.2.1 Emulsificación con ultrasonidos y emulsionante químicos

Para reducir la viscosidad del bioaceite y mejorar su estabilidad y su miscibilidad con el combustible fósil, siguiendo las consideraciones tenidas en cuenta en la introducción, se procede a realizar varias emulsificaciones. Se utilizaron dos métodos: emulsificación por ultrasonidos y emulsificación con emulsionante químico (Solquim-Tar). Posteriormente, se realizaron ensayos de dichos aceites emulsificados en las diferentes máquinas térmicas y bioexplosivos, que se exponen al final de esta sección.

3.2.1.1 Emulsificación con emulsionante químico Solquim-Tar

El producto químico utilizado como emulsionante es Solquim-Tar (ver Figura 3.11) fabricado por Solquim S.A., es un solvente en frío para restos de alquitrán, asfaltos y breas, que son compuestos con unas características similares a la fracción más pesada que queremos emulsificar con el resto del biocombustible.

Es un líquido transparente de color verde, exento de solventes clorados y tetracloruro de carbono, posee un alto poder solvente sin atacar las superficies metálicas ni la pintura.



Figura 3.11. Emulsionante químico Solquim-Tar

Información sobre propiedades físicas y químicas básicas de Solquim-Tar:

- Aspecto: Líquido
- Color: Verdoso
- Olor: Característico a solventes
- Punto de inflamación: 47 °C
- Densidad relativa: 0,89- 0,90 g/cm³
- Solubilidad: Soluble en solventes
- Hidrosolubilidad: Emulsionable en agua
- Temperatura de autoinflamación: > 350 °C

Presenta unas propiedades inflamables similares a las del biocombustible a emulsificar por lo que, unido a las pequeñas proporciones de Solquim-Tar en el producto final (5% en masa), no debería afectar a los resultados durante la combustión.

El producto se añade a mezclas de bioaceite con queroseno, con el fin de mejorar la miscibilidad y reducir la viscosidad, permitiendo también que se pueda aprovechar parte de la fracción más pesada, que en un principio debería ser desechada debido a su excesiva viscosidad.

3.2.1.2 Emulsificación con ultrasonidos

Para llevar a cabo las pruebas se ha utilizado una máquina de ultrasonidos de 600 W de potencia, con una frecuencia de 40 Hz y con capacidad de calentar la mezcla, que se puede ver en la *Figura 3.12*.



Figura 3.12. Máquina de ultrasonidos 600 W y 40 Hz

Se han sometido a ultrasonidos a 50 °C durante 1 hora (ver *Figura 3.13*) mezclas de bioaceite con queroseno solamente y mezclas de bioaceite con queroseno y emulsionante químico, para comparar resultados. Posteriormente, se filtran las muestras y se comparan los pesos de la fracción líquida y la fracción pesada.



Figura 3.13. Proceso de emulsificación por ultrasonidos

El proceso de emulsificación resulta en una mejora de la miscibilidad, por lo que la proporción de la fracción más pesada se ve reducida. En la *Figura 3.14* se puede apreciar la fracción más pesada, que es difícilmente miscible.



Figura 3.14. Fracción pesada no miscible

En la *Figura 3.15* se puede observar la diferencia de residuos en el interior de la garrafa entre la parte sumergida de la misma y la parte que quedaba por encima de la superficie del agua.



Figura 3.15. Detalle garrafa tras emulsificación por ultrasonidos

La *Figura 3.16* muestra la fracción pesada que no se ha emulsificado tras el proceso. Posteriormente se comparará la proporción de residuo mezclado para calcular el rendimiento del proceso.



Figura 3.16. Separación de la fracción viscosa restante tras emulsificación

3.2.2 Hidrodesoxigenación

El proceso de hidrodesoxigenación es un método eficaz para optimizar el bioaceite, como se pudo ver anteriormente en la introducción. Los procedimientos seguidos se enumeran a continuación:

3.2.2.1 Preparación del catalizador

El soporte catalítico empleado para la preparación del catalizador fue una sílice comercial (Sigma-Aldrich) sin tratamiento previo alguno. Las sales precursoras con las que se impregnó la sílice fueron Hierro (III) Nitrato 9-hidrato y Cobalto (II) Nitrato 6-hidrato (Panreac). La síntesis del catalizador Fe-Co/SiO₂ se hizo siguiendo un método de impregnación húmeda sobre la sílice con una solución acuosa de Fe(NO₃)₃·9H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O. La mezcla se dejó en agitación durante 2 horas a temperatura de 20 °C. A continuación, se secó en una estufa (Raypa) durante 4 horas a 120 °C, y por último se calcinó a 500 °C durante 4 horas en un horno de mufla (Hobersal PR200).

3.2.2.2 Caracterización del catalizador

- **Superficie y textura porosa**

La superficie específica S_{BET} y la textura porosa del catalizador sin usar se analizó mediante un equipo semiautomático Quadrasorb Evo/Quantachrome utilizando como adsorbato nitrógeno a 77 K. Previo al análisis, la muestra a analizar era desgasificada a 120 °C durante 12 h.

Los datos experimentales de volumen de N₂ adsorbido, V (cm³g⁻¹), para cada presión relativa, P/P₀-1, fueron analizados empleando el software autosorb IQ/ASiQwin y aplicando los métodos de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para el cálculo de la superficie específica (S_{BET}); método de Dubinin-Radushkevich (DR) para el volumen de microporos (V_{mi}); Volumen Total de Poros (V_T), método t-plot para el cálculo de la superficie externa (S_{EXT}). El valor del volumen de mesoporos (V_{me}) se calculó por diferencia entre el V_T y el V_{mi} y el valor de la superficie interna (S_{INT}) se determinó por diferencia entre el valor de S_{BET} y S_{EXT}.

La isoterma de adsorción de N₂ se utilizó para calcular: el valor de la superficie específica (S_{BET})⁽¹⁵⁵⁾, la superficie externa (S_{EXT}) mediante el método descrito por Sing et al.⁽¹⁵⁶⁾ utilizando la referencia de sólido no poroso propuesta por Rodríguez-Reinoso et al.⁽¹⁵⁷⁾, el volumen de microporos (V_{mi}) a través de la ecuación de Dubinin-Radushkevich⁽¹⁵⁸⁾ y, finalmente, el volumen de mesoporo (V_{me}) que fue determinado por la diferencia entre el volumen de poro a P/P₀ = 0.95 y el V_{mi} calculado⁽¹⁵⁹⁾.

- **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El fundamento de la microscopía electrónica de barrido (MEB) consiste en la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre una muestra gruesa de material opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de ésta siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Las variaciones que se producen en la intensidad de la señal conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma, existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Para el estudio microestructural de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido se empleó un microscopio de presión variable (Quanta 3D FEG) equipado con un detector de EDX (Energía Dispersiva de Rayos X), lo que le convierte en una poderosa herramienta analítica. Para el análisis, 50 mg de catalizador se depositaron en probetas de aluminio, que eran cubiertas con cintas conductoras de carbono, y posteriormente revestidas con Rd-Pd durante 1 min para prevenir cargas locales durante el análisis. La toma de imágenes se realizó en el modo de alto vacío bajo un potencial de aceleración de 20 kV, con electrones secundarios. Además, se realizó un microanálisis químico (EDX) realizando perfiles lineales y mapeos de la muestra, obteniendo así información composicional de la misma.

3.2.2.3 Ensayos de hidrodeshidrogenación

Los ensayos de hidrodeshidrogenación del bioaceite se llevaron a cabo en un reactor autoclave (Parr 4848, 1200 mL) equipado con sistema de agitación (ver *Figura 3.17*). Para el calentamiento del reactor se usa una camisa calefactora eléctrica. Para realizar cada ensayo se cargó el reactor con 50 g de alquitrán, 50 g de metanol y 5 g de catalizador (Fe-Co/SiO₂). Posteriormente, con el fin de eliminar el aire residente en el interior del reactor, se purga el

mismo un total de 6 veces con 0,68 MPa de H₂ cada vez. A continuación, se incrementó la presión en el interior a 3,45 MPa con H₂ a 20 °C y se calentó hasta 300 °C a una velocidad de 5 °C/min. La temperatura se mantuvo durante 5 h mientras la mezcla se agitó a una velocidad de 600 rpm. Una vez finalizado el ensayo, el reactor se enfría a temperatura ambiente. Las variables de reacción fueron basadas en estudios previos realizados por Cheng y Col⁽¹⁸⁾.



Figura 3.17. Reactor autoclave

El catalizador usado se separó de la fase líquida obtenida por filtración. El solvente (metanol) se eliminó del producto líquido final por evaporación mediante presión reducida a 50 °C⁽¹⁶⁰⁾. Los bioaceites producidos tras este proceso se probaron en las diferentes máquinas térmicas (que serán mostradas a continuación) mezclados con combustibles fósil en proporciones de hasta un 30%.

3.3 Caracterización de los bioaceites

Los bioaceites crudos obtenidos mediante pirólisis de cardo y de la planta de gasificación de orujillo de aceituna fueron caracterizados previamente, evaluando las siguientes características mediante los siguientes métodos:

- Poder Calorífico

La determinación del PCS se efectuó utilizando una bomba calorimétrica de combustión de O₂ (Parr 1351) de acuerdo con las especificaciones técnicas del fabricante (European Committee for Standardization, 2005, UNE-EN 14918).

– Densidad

La densidad de los aceites fue determinada por picnometría.

– Viscosidad

La viscosidad cinemática se determinó mediante viscosímetro capilar de cristal calibrado (ISO 3104:1994).

– Contenido en humedad

Se determinó mediante el método Karl Fischer por valoración coulombimétrica UNE-EN ISO 12937:2000.

– Puntos de inflamación y combustión

Se determinaron mediante la norma ASTM D-92.

– Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica capaz de definir el contenido total de carbono (C), oxígeno (O), hidrógeno (H), azufre (S) y nitrógeno (N) que existe en multitud de muestras tanto orgánicas como inorgánicas, ya sean líquidas o sólidas. Esta técnica se basa en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (normalmente He) a través de un tubo de reducción y después son selectivamente separados en columnas específicas para su posterior desorción térmica. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla⁽¹⁶¹⁾.

El análisis elemental de las muestras se llevó a cabo en un analizador elemental (Eurovector EA 3000), de acuerdo con la norma CEN/TS 15104 (para determinar el contenido de C, H y N) (CEN/TS 335 Biomass standards, 2004) dando el resultado en porcentaje en masa de cada uno de ellos en base seca. Se secaron las muestras antes de ser introducidas, con la finalidad de eliminar el hidrógeno y el oxígeno procedente de su humedad, para obtener así resultados en base seca según se ha mencionado.

El porcentaje de C, H y N y S será una media de los valores obtenidos en los ensayos realizados. El analizador elemental calcula automáticamente estos datos⁽⁸²⁾. El porcentaje de oxígeno (O) de la muestra se calcula por diferencia.

– Cromatografía

La determinación de los compuestos líquidos principales existentes en los alquitranes crudos, así como los bioaceites obtenidos por extracción, emulsificación e hidrodeshidrogenación,

fue realizada en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas 456 GC-TQ Scion de Bruker con detector de triple cuadrupolo (ver en la *Figura 3.18*).

El método cromatográfico empleado ha sido el siguiente:

- Inyección: 2 μ L.
- Temperatura puerto de inyección: 225 °C.
- Rampa de temperatura: 65 °C en 4 min, de 65 a 120 °C a razón de 10 °C/min, de 120 a 170 °C a razón de 15 °C/min, de 170 a 200 °C a una velocidad de 30 °C/min, de 200 a 300 °C a razón de 30 °C/min, manteniendo la muestra a 300 °C por 5 min.
- Flujo He: 1 mL/min.
- Columna: BR-5 ms (30 m*0.25 mm, 0.25 μ m).
- Modo adquisición: Scan 45 m/z – 450 m/z.



Figura 3.18. Equipo Bruker 456-GC Scion TQ con detector de triple cuadrupolo

Para la caracterización de las muestras del bioaceite procedente de la pirólisis de cardo extraído con éter etílico, acetato de etilo y la fase acuosa final, en primer lugar se realiza la pre-concentración de las muestras, para eliminar las impurezas que contenga la matriz e intentar que sólo los analitos de interés se encuentren presentes a la hora de llevar a cabo la caracterización. Se utiliza la extracción en fase sólida (SEP) por ser un método que permite la pre-concentración de la muestra con un riesgo mínimo de pérdida o contaminación de la misma. El componente de interés resulta retenido en una fase sólida mientras que los contaminantes de la matriz se eluyen⁽¹⁶²⁾.

Para pre-concentrar las muestras por el método SEP (“Sample Processing and Separation”, procesado y separación de muestras) se llevó a cabo el procedimiento ⁽¹⁶³⁾ que se detalla a continuación:

La fase estacionaria utilizada fue C18. A los tubos con la fase estacionaria se les acondicionó 6 mL de acetato de etilo y, a continuación, 6 mL de metanol. Posteriormente se añadieron 0.1 mL de la muestra y se eluyó con 1 mL de metanol, obteniendo la fracción F0. Posteriormente se eluyó de nuevo con 1 mL de metanol obteniendo así la fracción F1 y al eluir con otra fracción de 1 mL de metanol se obtuvo la fracción F2. Finalmente se eluyó con 1 mL de acetona para obtener la fracción F3.

Cada una de estas fracciones (F0, F1, F2 y F3) fue analizada por GC-MS empleando el método cromatográfico definido anteriormente.

3.4 Motor a reacción

Se procede a la fabricación del motor a reacción a escala. Para ello, se ha llevado a cabo el diseño del motor de construcción propia teniendo en cuenta que se van a usar los recursos más básicos, con el fin de demostrar que el uso de biocombustibles aplicados a las turbinas no es una meta inalcanzable, sino que está al acceso de las tecnologías y las habilidades que la industria aeroespacial y energética tienen actualmente.

El funcionamiento del motor simula el de un turborreactor mono-eje de flujo continuo alimentado por bioqueroseno. Las pruebas que se van a realizar se llevaron a cabo encontrándose el motor en reposo sin tener en cuenta condiciones de vuelo como son la velocidad de crucero o la altura de vuelo. Se quiere evaluar el rendimiento de distintas mezclas y establecer una comparación entre ellas. Se procedió a testar distintas mezclas de queroseno corriente de uso en aviación con diferentes proporciones de biocombustible así como únicamente queroseno con el fin de comparar y valorar sus prestaciones, ventajas e inconvenientes operacionales. Se analizaron distintos parámetros del funcionamiento de éste con el fin de reflejar si el uso de biocombustibles en turbinas presenta características similares a las del queroseno obtenido mediante destilación del petróleo. De esta forma se pretende demostrar la viabilidad de los biocombustibles como alternativa al uso de los recursos fósiles utilizados en la producción de combustibles para la aviación.

3.4.1 Fabricación y funcionamiento del motor experimental

Para construir el motor experimental, utilizado para llevar a cabo pruebas con los biocombustibles, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

- La construcción del motor se realizó a mano y con pocos recursos, intentando simular lo más fielmente posible el funcionamiento de una turbina a reacción, teniendo en cuenta que se utilizan medios y piezas relativamente accesibles en ambientes de trabajo

relacionados con el sector, en desguaces o en distribuidores al por menor, ya que el capital es muy limitado.

- Las pruebas se realizaron con el motor funcionando en estático, en condiciones ambientales en superficie. Por este motivo, no se tienen en cuenta las condiciones pertenecientes al régimen de vuelo en altura, puesto que el propósito de la prueba no era analizar las condiciones de vuelo, sino comprobar las posibles diferencias de rendimiento entre varias mezclas de queroseno JP8 con los distintos bioaceites.
- Se optó por no incluir ni difusor ni tobera en las partes básicas del motor, puesto que es suficiente con los elementos básicos para determinar las diferencias de rendimiento entre los combustibles, siendo el difusor y la tobera elementos que mejorarán el empuje de la misma manera al usar diferentes combustibles.
- La producción de bioaceite es limitada a escala de laboratorio, por lo que era necesario disponer de una turbomáquina con un consumo máximo reducido, para poder disponer del tiempo suficiente para realizar las pruebas antes de que se agote el combustible.
- Las fuentes de corriente de las que se disponen directamente son a 220 V AC y 12 V DC (mediante un transformador) por ser lo más accesible a nivel de usuario dentro de los niveles de potencia requeridos. Debido a lo anterior, el sistema de encendido y los sistemas de bombeo de aceite y combustible (que será el principal consumidor de energía eléctrica) se diseñaron con esas condiciones.
- Se eligió usar un turbocompresor de automoción para la fabricación del motor de ensayos por ofrecer una serie de ventajas respecto al uso de un compresor y turbina axiales:
 - Con una sola etapa el compresor proporciona la suficiente relación de compresión necesaria para que la combustión sea efectiva.
 - Esta configuración permite libertad para situar la cámara de combustión, lo que va a facilitar su diseño y la fiabilidad mecánica por no someter a exigencias térmicas a piezas contiguas a la cámara de combustión.
 - Es de adquisición mucho más barata y más accesible que una turbomáquina axial de similares características.
 - El caudal que aporta es relativamente bajo, lo que interesa por ir íntimamente ligado al caudal de combustible requerido, al ser dichos bioaceites laboriosos de obtener a pequeña escala en laboratorio.

El mapa del compresor del turbo utilizado se puede ver en la *Figura 3.19*.

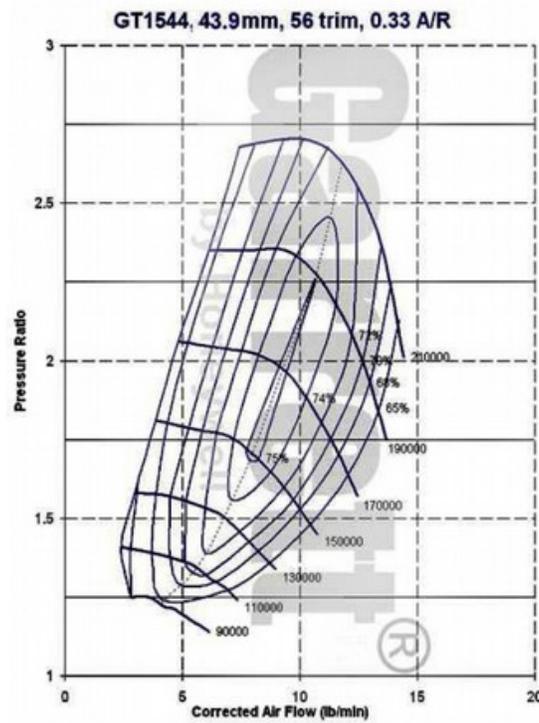


Figura 3.19. Mapa del compresor del turbo utilizado

En la *Figura 3.20* se muestra el compresor y turbina unidos por un eje solidario, así como la dirección que sigue el aire de admisión y los gases de escape.

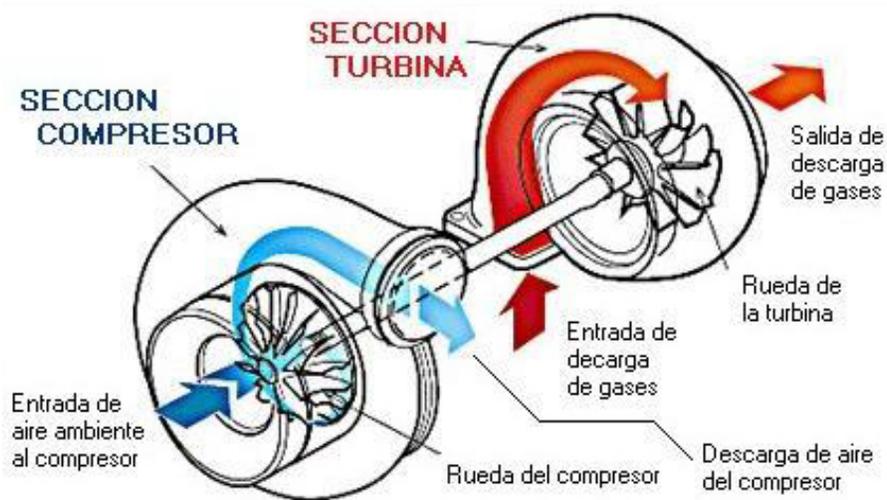


Figura 3.20. Esquema de un turbo de automoción⁽¹⁶⁴⁾

- La cámara de combustión fabricada conecta las dos partes descritas anteriormente y, gracias al uso del compresor y turbina centrífugos, permite situarla donde mejor convenga, sin limitar sus dimensiones ni forma física (ver *Figura 3.23*). Está fabricada con recortes de materiales desechados de motores de aviación General Electric J85 del avión de caza Northrop F5. Concretamente, se utilizaron recortes del interior de la cámara de combustión moldeados a las medidas necesarias así como trozos de la parte exterior del recubrimiento del postquemador. Dichas partes están expuestas a importantes esfuerzos térmicos debido a las exigentes condiciones de vuelo de los aviones de caza, por lo que serán suficientes para garantizar la fiabilidad ante los requerimientos térmicos a los que van a estar sometidas en el motor de ensayos. La cámara de combustión se ha diseñado con dos zonas diferenciadas, como se puede ver en la *Figura 3.21*. Este diseño permite disponer de una mayor riqueza en la mezcla de aire y combustible en la zona central con el objetivo de mantener la llama, y una zona de circulación de aire por el exterior de dicha zona para refrigerar las paredes y permitir un caudal total de aire mayor, así como favorecer una mezcla progresiva de aire con la mezcla enriquecida antes de alcanzar la entrada a la turbina.



Figura 3.21. Detalle zonas cámara de combustión

En la *Figura 3.22* se puede ver cómo se instaló el inyector durante la fabricación de la cámara de combustión.



Figura 3.22. Detalle del alojamiento del inyector en la cámara de combustión durante su fabricación

La Figura 3.23 muestra la ubicación de la cámara de combustión, pudiendo ser situada en diferentes localizaciones debido al uso de compresor y turbina centrífugos:



Figura 3.23. Situación de la cámara de combustión del motor experimental

Se describen a continuación los distintos sistemas para el correcto funcionamiento del motor:

- **Sistema de alimentación de corriente eléctrica:** el motor utiliza como fuente de energía externa la red eléctrica de 220 V AC 60 Hz. Gracias a un transformador, se adapta la corriente a los distintos dispositivos que trabajan con un voltaje de 12 V DC. Algunos componentes requieren necesariamente un sistema de alimentación eléctrico, como veremos a continuación.

- Sistema de encendido:** se compone de un condensador de 5 μF , una bujía de automoción, un regulador de corriente (dimmer) de 500 W y una bobina de Ford Escort RS Turbo para proporcionar la corriente requerida a la bujía. En la *Figura 3.25* se puede comprobar que el voltaje es suficiente para producir el salto de la chispa incluso entre polos con una separación mayor que los electrodos de la bujía. A través de este sistema se consigue la energía necesaria para hacer saltar la chispa que producirá la ignición de la mezcla aire - combustible. La llama se mantiene una vez arrancado el motor, aunque se ha optado por dejar el sistema de encendido funcionando para garantizar así la más eficiente combustión de la mezcla. A continuación en la *Figura 3.24* se presenta el esquema de encendido del motor.

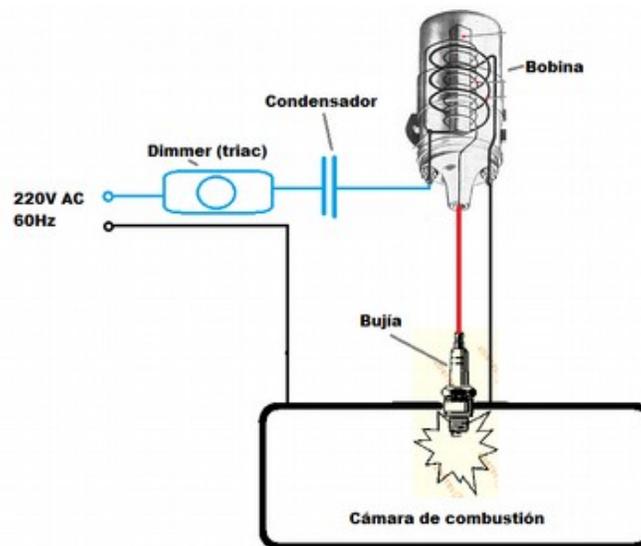


Figura 3.24. Esquema del sistema de encendido del motor

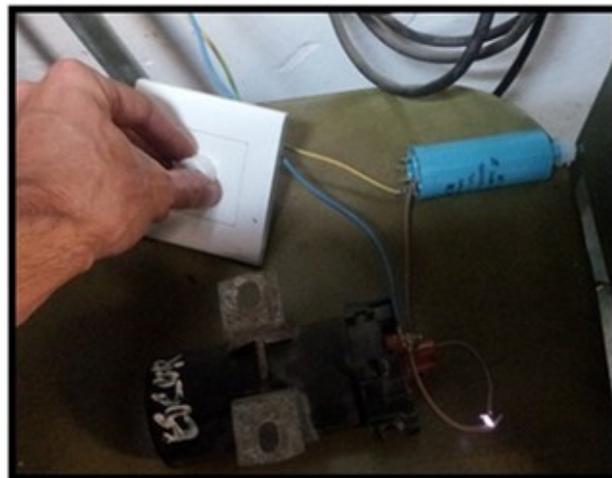


Figura 3.25. Comprobación del sistema de encendido de chispa continua

- Sistema de combustible:** se compone de varios depósitos externos, con mezclas biocombustible - queroseno preparadas en diferentes proporciones, pudiendo emplazar la bomba de combustible en cada uno de estos depósitos rápidamente evitando así el reencendido del motor y la variación consecuente de las condiciones por diferencias de temperatura. La bomba de combustible proviene de un Mazda RX7 funcionando a 12 V DC, que garantiza un caudal suficiente a la presión requerida de funcionamiento. El filtro de combustible es del avión Northrop F5, tarado para pulverizar suficientemente el combustible a las presiones que puede suministrar la bomba (6 bar) por ser éstas menores que la presión a la que trabaja en el motor J85 original (+10 bar). Además, de esta manera limitamos también el caudal máximo que puede inyectar, ajustándolo al caudal de aire que proporciona el turbocompresor, para que la mezcla sea óptima. Las canalizaciones son de acero trenzado. La circulación del combustible es continua (la bomba está trabajando siempre al 100%) y mientras el motor no esté trabajando al 100%, el sobrante de combustible llega de nuevo al depósito mediante una tubería de retorno. Mediante una llave de paso, situada en el retorno de combustible al depósito, se regula la presión del sistema. Este cambio de presión hace variar, por lo tanto, el caudal de combustible inyectado, y con ello el régimen de funcionamiento del motor: al cerrar el retorno se aumenta la presión que recibe el inyector hasta alcanzar el valor máximo que puede proporcionar la bomba. La presión del combustible a máxima potencia es de 6 bares, limitada por las características de la bomba utilizada, lo que supuso un caudal de combustible de 262.5 cc/min para el inyector calibrado.

En la *Figura 3.26* se puede ver un esquema del sistema de combustible.

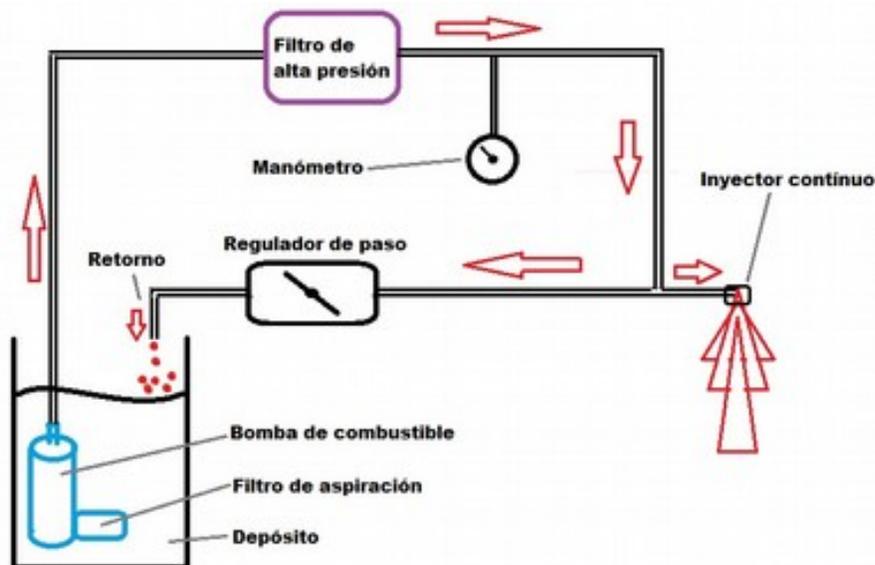


Figura 3.26. Esquema del sistema de combustible

La *Figura 3.27* muestra un detalle del sistema de alimentación de combustible, pudiéndose ver la bomba con su filtro de aspiración, provenientes de un Mazda RX7.



Figura 3.27. Detalle bomba y filtro de aspiración del sistema de alimentación de combustible

- **Sistema de lubricación:** se utiliza como lubricante aceite de automoción 20W50, que cumple con los requisitos de funcionamiento y lubricación de los casquillos del turbocompresor. Se eligió ese grado de viscosidad para que soportase con garantías las altas temperaturas a las que se iba a someter sin degradarse ni reducir demasiado su viscosidad. Se almacena el aceite en un depósito de aluminio para que pueda evacuar por radiación y convección parte del calor absorbido por el aceite durante el funcionamiento. La bomba de aceite proviene de una motocicleta Honda CX250 y es de accionamiento mecánico. La energía mecánica necesaria para su funcionamiento está suministrada por un taladro a 12 V DC, alimentado a su vez por el transformador de corriente, que está conectado a la red eléctrica doméstica de 220 V AC. A continuación, se representa el esquema del sistema de lubricación utilizado para el motor experimental en la *Figura 3.28*.

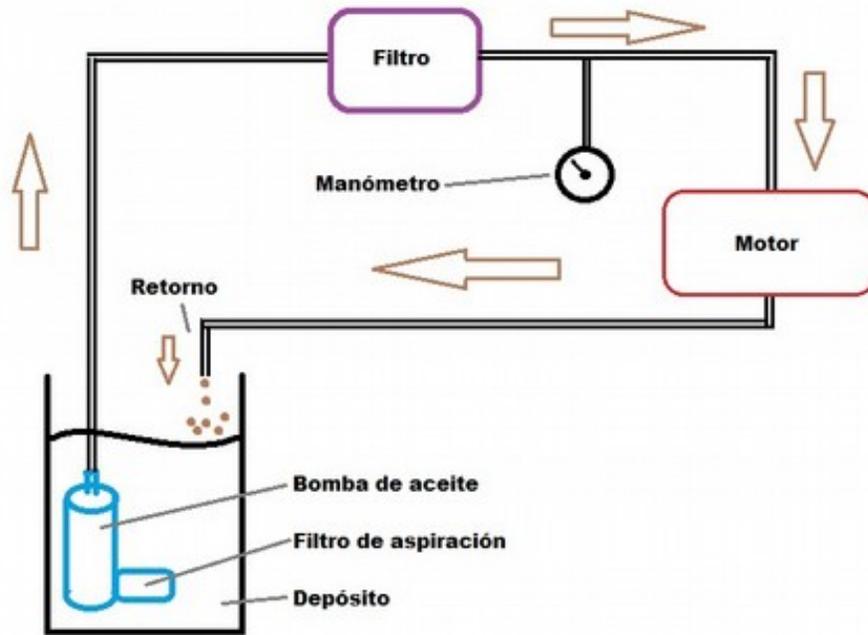


Figura 3.28. Esquema del sistema de lubricación

En la *Figura 3.29* se puede ver el conjunto de filtro de aceite, soporte y sonda de temperatura de aceite.



Figura 3.29. Conjunto filtro de aceite y sonda de presión

3.4.2 Toma de datos

La toma de datos se realiza con unos indicadores mediante los cuales podemos conocer ciertos parámetros de funcionamiento y deducir otros.

- Empuje: el dato del empuje lo proporciona un dinamómetro sujeto a una estructura fija (el conjunto del motor se sitúa sobre una superficie móvil con ruedas). Al no disponer el motor de tobera optimizada, el empuje permitirá conocer las diferencias entre el rendimiento de las diferentes mezclas utilizadas pero no será en ningún caso el máximo para los caudales de aire y combustible que consume el motor.
- Presión a la salida del compresor: un manómetro mide la presión que proporciona el compresor para poder situar el régimen de funcionamiento en el mapa del compresor y comprobar que estamos dentro de parámetros, lo que sumado a la medida de la velocidad de giro permite deducir la eficiencia aproximada que está ofreciendo el compresor durante su funcionamiento en esas condiciones.
- EGT (Exhaust Gas Temperature): con un termopar se mide la temperatura de los gases de escape a la salida de la turbina, parámetro relacionado con la combustión y potencia del motor.
- Caudal de combustible consumido: un manómetro indica la presión de combustible, por lo que podemos deducir el caudal de combustible que se está suministrando al motor al tener tarado previamente el inyector para varias presiones de funcionamiento.
- Régimen de giro del eje: se toma para conocer la zona de funcionamiento en el mapa del compresor y para detectar posibles fallos, sin ser un parámetro primordial. Las mediciones se toman con tacómetro láser.
- Condiciones de funcionamiento del sistema de lubricación: finalmente la temperatura y la presión del aceite se controlan con un termopar y un manómetro, respectivamente, para evitar averías.

La *Figura 3.30* permite ver un detalle de la turbina y la sonda de temperatura de gases de escape.



Figura 3.30. Sonda de temperatura de los gases de escape después de realizar las pruebas de funcionamiento del motor

Una vez explicados cada uno de los componentes y sistemas del motor experimental, se presenta en la *Figura 3.31* el conjunto total, identificando cada una de las partes antes mencionadas.

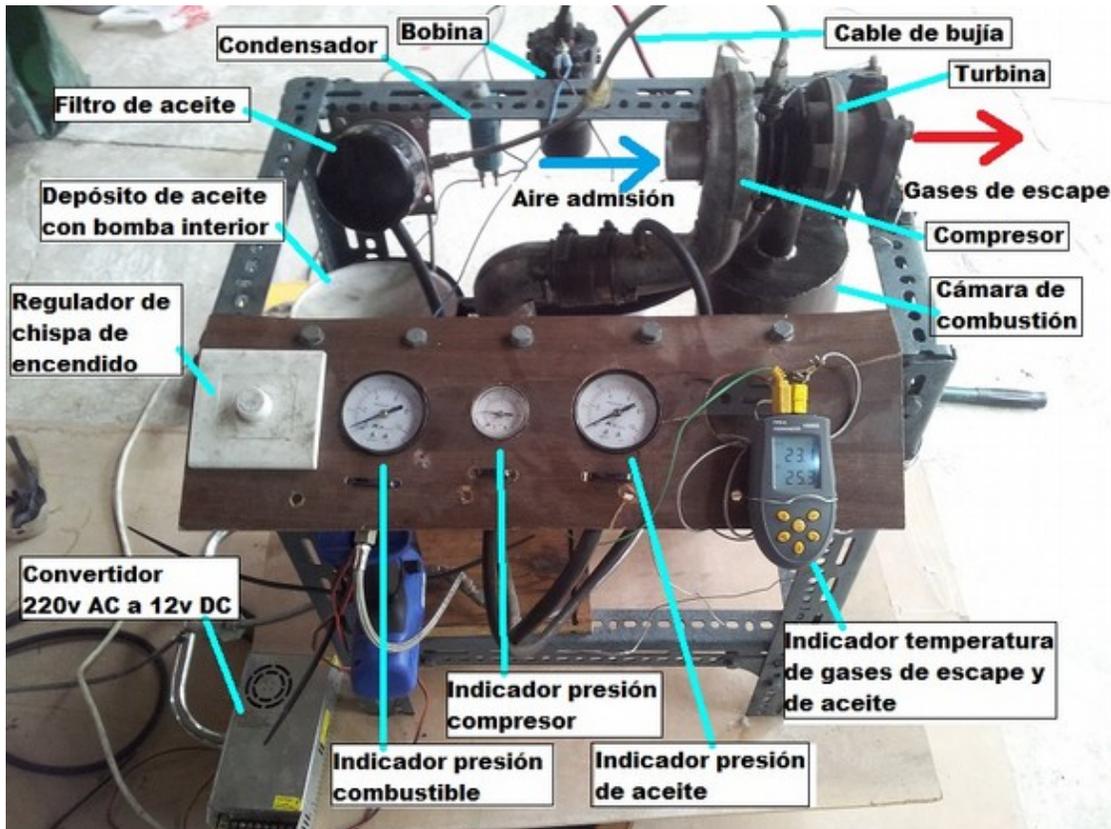


Figura 3.31. Conjunto del motor experimental

La Figura 3.32 permite ver un detalle de la carcasa de la turbina al rojo vivo durante el funcionamiento del motor, al recibir los gases calientes directamente de la cámara de combustión.



Figura 3.32. Turbina durante el funcionamiento del motor

En la *Figura 3.33* se puede ver el cuadro de instrumentos. De izquierda a derecha: manómetro de presión de combustible, manómetro de presión de aire a la salida del compresor, manómetro de presión de aceite para lubricación del turbocompresor, termopar para registrar tanto la temperatura instantánea de los gases de escape como la máxima registrada.

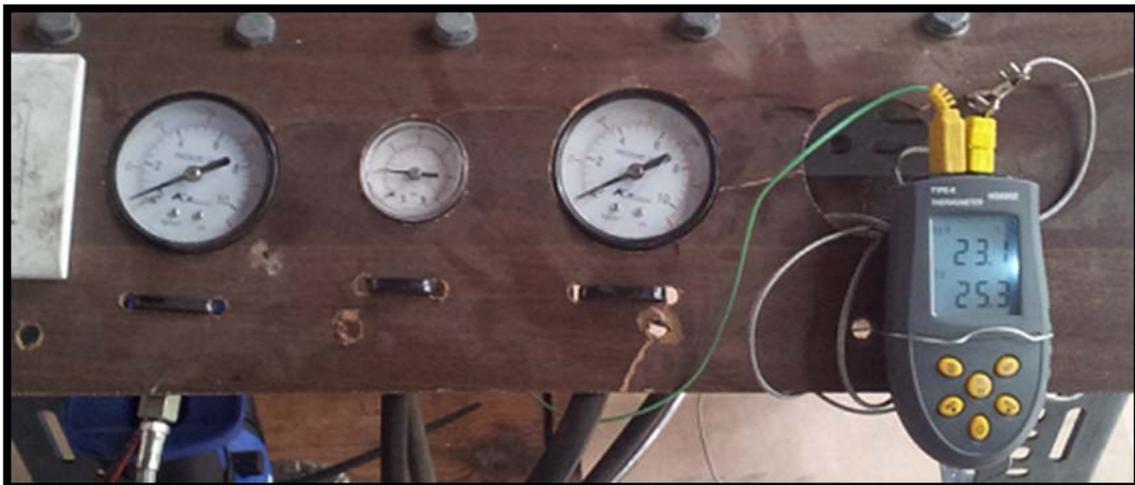


Figura 3.33. Sistemas de medición de los parámetros de funcionamiento del motor

3.5 Motor diésel

Una vez realizadas las pruebas en el motor a reacción se procede a ensayar el biocombustible en otras máquinas térmicas para aumentar el alcance del aprovechamiento. Seguidamente se describirán lo relativo a los ensayos en un motor diésel.

Para realizar las pruebas se optó por un motor turbodiésel de inyección directa por inyector bomba, con turbocompresor de geometría variable (ver *Figura 3.34*) montado en un vehículo tipo turismo. Estos motores diésel ligeros son más exigentes con el combustible que los motores diésel pesados(165), garantizando así que el posible éxito en los ensayos es aplicable con seguridad al resto de motores diésel (transporte terrestre pesado, agricultura, transporte marítimo, generadores, maquinaria, industria...). El motor elegido posee un diseño “drive by wire”, esto es que no hay conexión mecánica entre el pedal del acelerador y ningún elemento mecánico. Al apretar el acelerador se envía una señal a la ECU (Engine Computer Unit), unidad de control o centralita, indicando que se desea más potencia. La ECU tiene en cuenta la posición del acelerador y la velocidad del motor y decide cuanto combustible demanda el conductor. Posteriormente, compara esa demanda con la señal del caudalímetro, que indica el caudal de aire que está consumiendo el motor, e inyecta en consecuencia siempre con el límite de emisión de humos como tope máximo. Cuanta mayor sea la cantidad de aire aspirado por el motor, mayor cantidad de gasóil se puede inyectar sin producir humos. Si se detectara una acción sobre el pedal de freno, el sistema inyectaría lo correspondiente a régimen de ralentí, sea cual fuere la posición del acelerador. La centralita también puede variar el momento de la inyección (avance) para obtener el mejor compromiso entre potencia, economía y emisiones. La cantidad de inyección y la velocidad del motor determinan el avance a la inyección. Un sensor localizado en el inyector número 3, permite conocer a la centralita el momento actual de avance de inyección, junto con un sensor de posición de cigüeñal. Los datos son modificados en función de otros sensores de temperatura, presión, límite de presión del turbo, velocidad, etc., hasta conseguir 25 mapas tridimensionales diferentes. Dicha versatilidad y control electrónico permite poder ajustar los parámetros necesarios para adecuarlos al uso del biocombustible objeto de estudio.

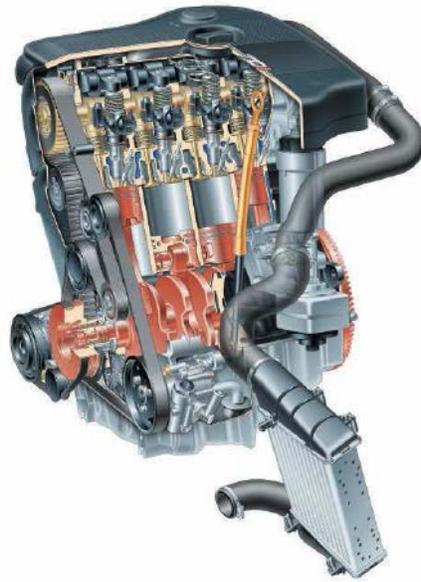


Figura 3.34. Motor diésel inyector-bomba utilizado para las pruebas⁽¹⁶⁶⁾

Como se ha expuesto anteriormente, por medio de los sensores, la ECU es capaz de determinar la cantidad de combustible que se necesita y envía la señal que indica al inyector: cuánto (cantidad, tiempo de apertura) y cuando (avance, inyecciones estratificadas) ha de inyectar el combustible. El parámetro fundamental para calcular el inicio de la inyección es la velocidad del motor, teniendo también en cuenta la cantidad a inyectar. Este parámetro puede ser corregido a posteriori mediante la señal de los sensores de temperatura del motor. Todo ello es finamente ajustado empíricamente con el fin de conseguir el mejor compromiso entre emisiones, prestaciones y suavidad⁽¹⁶⁷⁾.

3.5.1 Toma de datos

Se utilizó el programa PowerDyn, conectado al puerto OBD2 mediante un dispositivo ELM 327. Con ello se puede conocer el rendimiento del vehículo tomando en cuenta la masa del vehículo y las pérdidas, tanto aerodinámicas como de rodadura para, con los datos suministrados de aceleración y la relación del cambio junto con la velocidad de giro del cigüeñal, deducir el par de giro y la potencia suministrada por el motor. Los datos de coeficiente aerodinámico C_x y superficie frontal son conocidos y se introducen manualmente, las pérdidas del sistema de transmisión son estimadas para el tipo de tracción del vehículo (tracción delantera). La relación del cambio y el diámetro de rueda permiten establecer una relación entre la velocidad de giro del motor y la velocidad lineal del vehículo. Conociendo la velocidad de giro del motor a tiempo real mediante el dispositivo ELM 327 conectado al puerto de diagnóstico OBD2 del vehículo se puede deducir la velocidad del vehículo y su aceleración a plena carga. Este dato de aceleración junto con los datos de masa del vehículo y pérdidas permiten conocer el par que está ofreciendo el motor en cada instante, y teniendo en cuenta la velocidad angular del motor se puede calcular la potencia desarrollada a cada valor de rpm de giro dado.

Se realizaron varias lanzadas a plena carga con 100% gasóleo A en un mismo tramo en ambas direcciones sacando la media de ellas, para eliminar factores que puedan perturbar los resultados, como podrían ser el viento y la posible pendiente del terreno. Posteriormente, se realizaron las mismas pruebas con las diferentes mezclas de bioaceite con gasóleo A y se obtuvo la media. Con estas medias se puede comparar la diferencia de rendimiento.

Se hizo un data-logging de los principales parámetros que podrían verse afectados, principalmente rendimiento del motor, temperatura y suavidad de funcionamiento comprobando las compensaciones de los inyectores para redondear el motor, verificando así que la posible diferencia en la inflamabilidad entre los combustibles no afecte al funcionamiento del motor. Se realizaron las pruebas en el mismo día para que las posibles variaciones de las condiciones atmosféricas no afectasen al rendimiento. Aun así, se aplicó el factor de corrección SAE que permite calcular el rendimiento equivalente en condiciones estándar, teniendo en cuenta la presión atmosférica, temperatura y humedad del aire.

Una vez obtenidos los resultados y tras la previsible pérdida de rendimiento debido a las diferencias de poder calorífico en algunos casos, se ajustaron parámetros de la gestión electrónica del motor para adecuarlo al uso de las diferentes mezclas de bioaceite con gasóleo. Se obtuvo un rendimiento equiparable sin diferencias destacables de funcionamiento, modificando la cantidad inyectada para compensar las diferencias en poder calorífico sin ser necesario ajustar ningún otro parámetro.

3.5.2 Gestión electrónica

El motor utilizado de origen VAG tipo ARL para las pruebas está gestionado por una centralita Bosch tipo EDC15 P+ (ECU). Se han utilizado los programas Winols y Vagedcsuite para modificar las cartografías de la centralita.

Los diferentes mapas en la centralita EDC15 pueden dividirse en 2 grupos: los mapas relativos a la inyección y los concernientes a la gestión de la sobrealimentación del turbo. Como su nombre indica, los primeros controlan la cantidad y el instante de inyección del combustible, mientras que los segundos controlan la presión del turbo bajo diferentes circunstancias.

Mapas de inyección:

- Solicitud del conductor
- Limitador de par
- Limitador de humos
- Duración de inyección

Mapas relativos al turbo:

- Mapa solicitud de turbo
- Gestión válvula N75

- Limitador de presión
- Limitador de presión de valor único

3.5.2.1 Mapas de inyección

Existen varios mapas de gestión de inyección como hemos visto, algunos tienen como dato de entrada la posición del acelerador, otros el aire consumido, rpm, presión atmosférica... La centralita tomará el valor más limitante de todos los datos de salida de los diferentes mapas según las señales recibidas de los diferentes sensores antes mencionados.

- **Mapa de solicitud del conductor**

Este mapa, que se puede ver representado en la *Figura 3.35*, muestra la cantidad de combustible inyectada en el motor en mg/ciclo dependiendo de la velocidad de giro y la posición del acelerador.

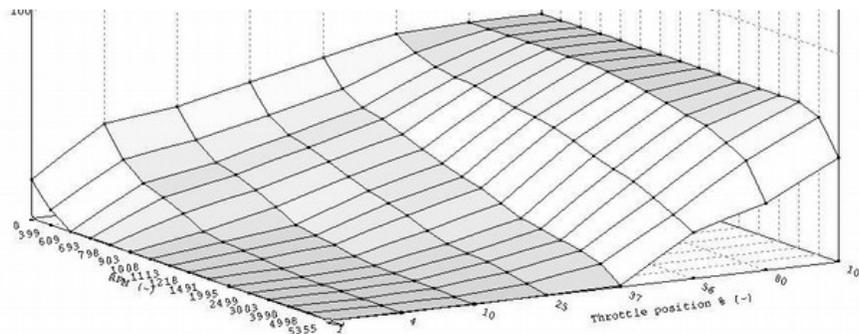


Figura 3.35. Vista en 3D del mapa de solicitud del conductor

- **Limitador de par**

Este mapa limita el par del motor basándose en la velocidad de giro del cigüeñal y la presión atmosférica. El dato de salida es igualmente en cantidad de combustible en mg/ciclo. Se puede ver en la *Figura 3.36*.

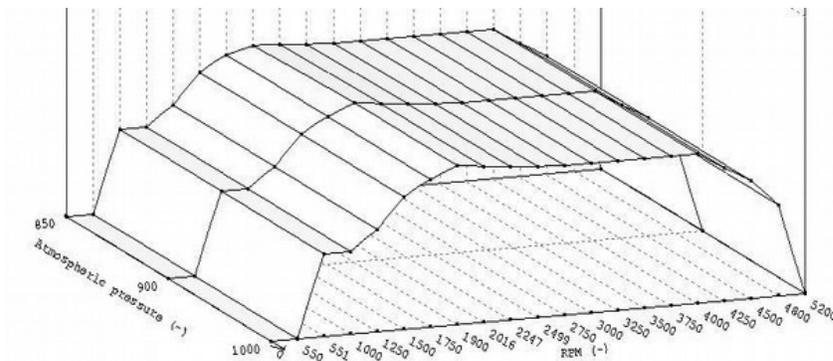


Figura 3.36. Vista en 3D del mapa limitador de par

- **Limitador de humos**

Este mapa limita la cantidad inyectada tomando como referencia el valor de rpm y la cantidad de aire consumido en tiempo real. Si, por ejemplo, el mapa de solicitud del conductor devuelve un valor de 50 mg/ciclo pero sólo hay aire para quemar 45 mg de gasóleo por ciclo dentro de la relación aire/combustible establecida, la centralita dará orden de inyectar el valor más limitante de sólo 45 mg/ciclo. Se muestra el mapa de humos en la *Figura 3.37*.

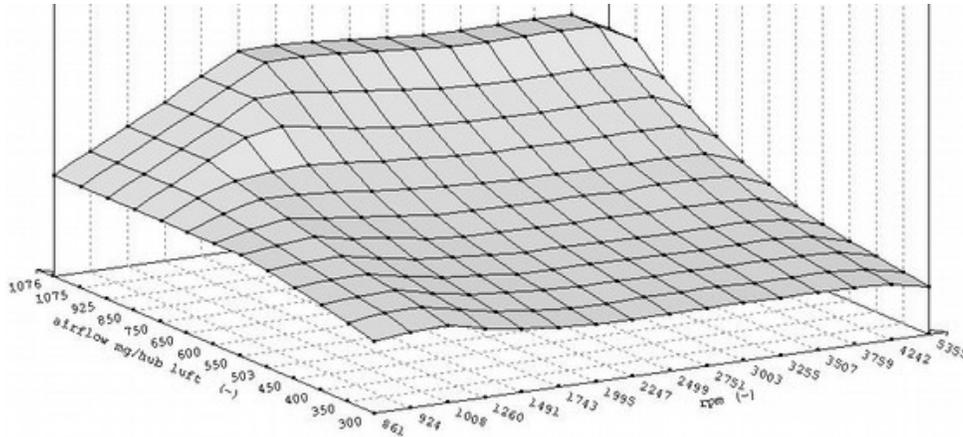


Figura 3.37. Vista en 3D del mapa limitador de humos

- **Mapa de duración de inyección**

Este mapa muestra durante cuántos grados de giro del cigüeñal del motor tiene que estar abierto el inyector para inyectar determinada cantidad de combustible según la velocidad de giro del motor. Es realmente un mapa de calibración para toberas de inyectores de diferentes tamaños. Normalmente, hay más de un mapa de duración, en el caso de este motor hay hasta 4, para diferentes intervalos de temperaturas de motor. Se puede ver en la *Figura 3.38*.

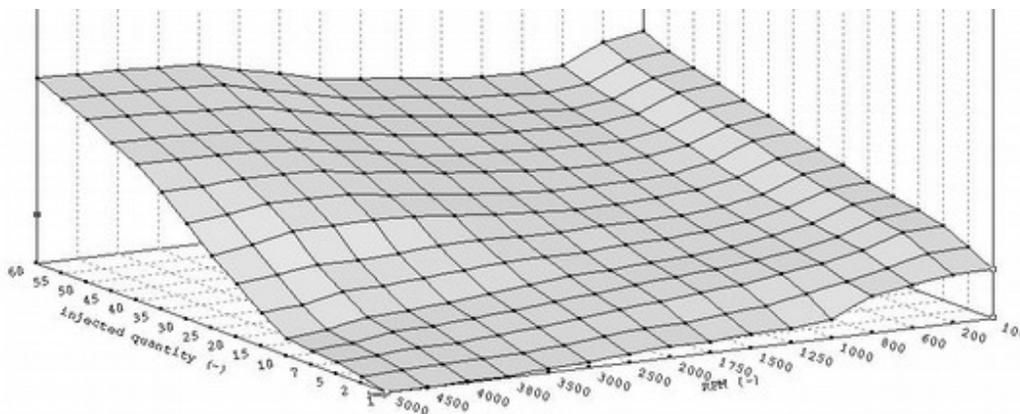


Figura 3.38. Vista 3D del mapa de duración de inyección

3.5.2.2 Ajuste de mapas

Se tratará de comprobar si es posible compensar las diferencias de rendimiento del combustible ajustando los valores de inyección (cantidad de inyección y, si fuese necesario, avance de inyección). Los mapas relativos a la gestión del turbocompresor permanecerán sin cambios por no haber necesidad de mayores ajustes ya que el rendimiento es bastante cercano, incluso antes de ajustar la electrónica por lo que se espera que con la actualización de los valores de inyección sea suficiente.

El mapa que presenta los valores más limitantes es el limitador de humos, sobre el que se incrementarán ciertos valores de acuerdo a las necesidades, para compensar el menor poder calorífico de la mezcla con biocombustible, hasta que se diese el hipotético caso de llegar al punto en que otro mapa fuese el limitante. Para compensar pequeñas diferencias puede ser suficiente con sólo variar algunos valores del limitador de humos.

Tomando las diferencias de rendimiento y el calor específico como referencias, se hacen diversos ajustes de menos a más para definir una cantidad de inyección respecto al aire y las rpm del motor, aumentando la cantidad de combustible en la misma proporción que las diferencias de rendimiento. La proporción más rica para la cual no se aprecia excesivo humo en los gases de escape está en torno a 16:1, aunque no se va a alcanzar este valor.

En la *Figura 3.39* se puede ver el mapa de limitador de humos original, y en *Figura 3.40* el mapa de limitador de humos modificado. Se puede comprobar el ajuste de la cantidad de inyección en las zonas de consumo de aire mayor (columnas de la derecha), donde se dan las condiciones de las medidas de las gráficas de rendimiento, sobre las que se ha trabajado para compensar las diferencias de poder calorífico.

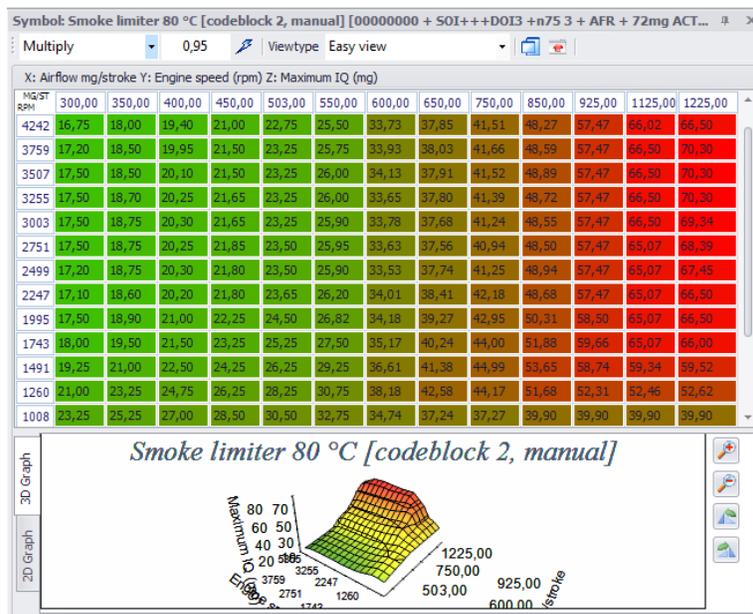


Figura 3.39. Mapa limitador de humos original

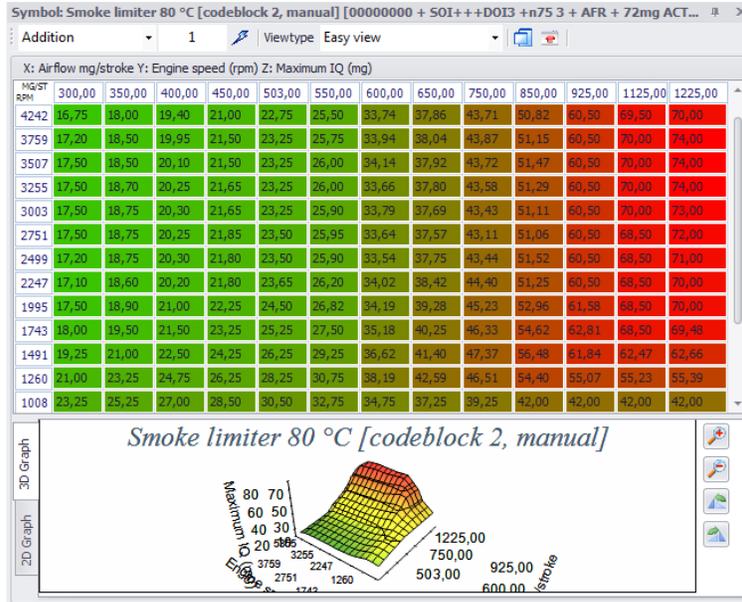


Figura 3.40. Mapa limitador de humos ajustado

3.6 Calderas

Para los ensayos en calderas de combustible líquido (queroseno de calefacción, también llamado “parafina líquida”) se utilizó una caldera doméstica portátil de parafina líquida KERO SRE 300 de 3000 W, de combustión por evaporación (sin malla) para que se asemejase lo máximo posible a los quemadores de dispositivos mayores. Se muestra en la *Figura 3.41*. Para comparar el funcionamiento respecto al uso del queroseno puro, la mezcla probada fue la de mayor proporción de bioaceite usada anteriormente (hasta un 30%), considerando parámetros como facilidad de arranque, sensación térmica y durabilidad de los componentes al no disponer de más medios para poder medir otras magnitudes.



Figura 3.41. Estufa de queroseno Kero SER 300 de 3000 W

La siguiente *Figura 3.42* permite ver la estufa en funcionamiento.



Figura 3.42. Funcionamiento de la estufa con queroseno y bioaceite

3.7 Explosivos tipo ANFO

3.7.1 Fabricación de las sustancias explosivas

La preparación del explosivo tipo bio-ANFO (nitrato amónico + bioaceite) no es en absoluto complicada, tan sólo es necesario mezclar el nitrato amónico con la proporción correcta de combustible (hasta un 10% de combustible). Se ha dejado 24 h para garantizar que el combustible ha sido absorbido completamente por el nitrato amónico (ver *Figura 3.43*). Se esperan unos buenos resultados ya que las proporciones de nitrato amónico y combustible se pueden ajustar según las características del combustible a utilizar, por lo que podemos aprovechar ese factor para compensar las pequeñas diferencias de poder calorífico del bioaceite respecto al fuel oil.



Figura 3.43. Proceso de mezclado de nitrato amónico con bioaceite para producir bio - ANFO

Como se expuso en la introducción, uno de los motivos que popularizó el uso de los explosivos de tipo ANFO fue su seguridad de utilización al ser mucho menos sensible que los explosivos basados en nitroglicerina. Sin embargo, esta menor sensibilidad implica que será necesario un detonador más potente para iniciarlo. Es un explosivo terciario, y requiere de una onda de choque generada por otro explosivo para poder detonar.

Para generar dicha onda de choque se optó por fabricar un explosivo más sensible basado igualmente en nitrato amónico: ANNM (Ammonium Nitrate - NitroMethane). El nitrometano no es una sustancia difícil de conseguir, es el combustible que utilizan la mayoría de motores de combustión de vehículos radiocontrol, por ejemplo. En este caso, las proporciones de la mezcla pueden ascender hasta un 30% aproximadamente de nitrometano, lo que da lugar a una mezcla viscosa.

El ANNM, aun siendo más sensible que el ANFO, requiere igualmente de una onda de choque suficiente para detonar. Inicialmente se intentó aportar esa energía de activación con pólvora de munición OTAN 9 mm que, aun siendo un propulsante y no un explosivo, se esperaba que confinándola en un recipiente generase la suficiente presión para iniciar el ANNM, y éste a su vez el bio - ANFO. La pólvora de munición se puede iniciar fácilmente con un dispositivo térmico, como es una mecha lenta.

Con ello, la cadena explosiva quedaba de esta manera:

Mecha lenta -> pólvora de munición -> ANNM -> ANFO

De esta manera no se consiguió detonar el explosivo tipo ANFO, quedando restos visibles del explosivo sin detonar, que se muestran en la Figura 3.44.



Figura 3.44. Restos no detonados de bio - ANFO

Para intentar solventar este problema, podría haberse añadido polvo de aluminio al ANNM y al ANFO para hacerlo más sensible, pero se optó por utilizar un explosivo iniciador para aumentar las probabilidades de detonación⁽¹⁶⁸⁾. Por lo tanto, se fabricó un iniciador con elevada sensibilidad (peróxido de acetona, o “AP” Acetone Peroxide) para añadirlo a la cadena explosiva, y facilitar así la producción de una onda de choque capaz de iniciar la detonación del explosivo tipo ANFO. La fabricación del peróxido de acetona no es complicada, si bien requiere de ciertas consideraciones debido a la sensibilidad de este explosivo y a su inestabilidad, mayor cuanto mayor sea la cantidad de impurezas presentes en los reactivos. El peróxido de acetona es el producto de la reacción entre peróxido de hidrógeno y acetona, en presencia de un catalizador ácido, en este caso ácido sulfúrico. Para fabricarlo se mezclaron 30 ml de acetona y 50 ml de peróxido de hidrógeno en un recipiente, que se introdujo en otro con agua salada y hielo para mantener la temperatura lo más cerca posible de 0 °C. Una vez la mezcla estuvo a 5 °C, se añadieron 2.5 ml de ácido sulfúrico gota a gota mientras se removía la mezcla, teniendo especial precaución de que la temperatura no excediese de 10 °C. Una vez añadido todo el ácido sulfúrico, se continuó removiendo la mezcla 10 minutos. Posteriormente, se mantuvo la mezcla refrigerada con hielo durante 20 h. Se filtró la mezcla y se lavaron los cristales precipitados con agua entre 0 y 5 °C. Finalmente se dejaron secar los cristales de peróxido de acetona.

La cadena explosiva finalmente utilizada fue de esta manera:

Mecha lenta -> pólvora de munición -> peróxido de acetona -> ANNM -> ANFO

Para la fabricación de las cápsulas se utilizaron vainas vacías usadas de munición OTAN calibre 5.56 mm. Se pueden ver las medidas en la Figura 3.45.

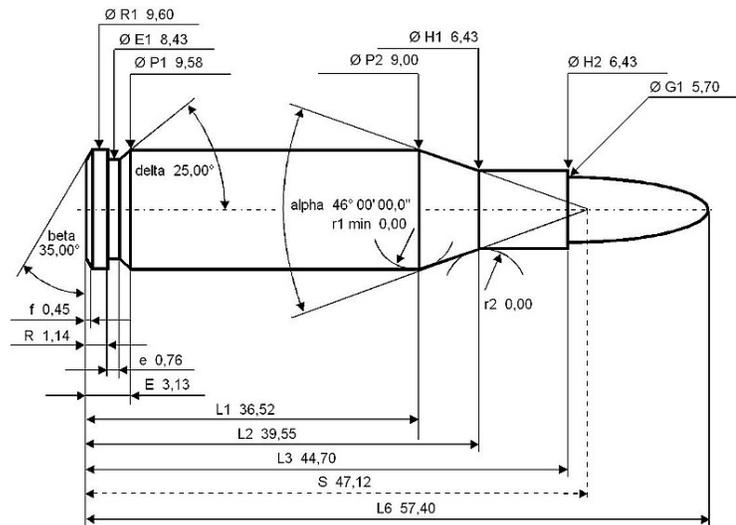


Figura 3.45. Cartucho OTAN 5.56 mm⁽¹⁶⁹⁾

Para rellenar las vainas se utilizaron las siguientes cantidades, realizando el llenado de la vaina por el orificio donde se situaría el proyectil (ver Figura 3.46):

- 0.6 g de bio-ANFO
- 0.3 g de ANNM
- 0.2 g de AP
- 0.2 g de pólvora de munición 9 mm OTAN



Figura 3.46. Llenado de la cápsula explosiva con bio - ANFO

Una vez llenada la vaina, se prensó con cuidado y se introdujo la mecha lenta, crimpando la vaina a su alrededor para tener el confinamiento necesario para la explosión.

El dispositivo explosivo finalizado se puede ver en la *Figura 3.47.*



Figura 3.47. Dispositivo explosivo finalizado

Primeramente, se probaron los explosivos sin tomar datos, para evitar desperdiciar los elementos de un solo uso utilizados para las mediciones. El éxito en las explosiones fue intermitente, incluso realizando escrupulosamente los mismos pasos para la fabricación de las diferentes cápsulas no todas detonaron.

3.7.2 Dispositivo de toma de datos

Se utilizó un recipiente hermético de aluminio, al cual se le conectó una sonda para medir la temperatura máxima alcanzada en su interior y un manómetro de los utilizados para medir la compresión de los motores de automoción, para registrar la presión máxima alcanzada. El recipiente es de un solo uso, al quedar inutilizado tras cada explosión. Ambos dispositivos cuentan con la función de mantener el valor máximo detectado. El montaje del sistema se puede ver en la *Figura 3.48.*



Figura 3.48. Dispositivo para la toma de datos de las explosiones

El procedimiento a seguir consiste en iniciar el dispositivo explosivo, introducirlo en el recipiente y cerrar el tapón. Se utilizó una chapa de acero de 0.5 mm de espesor para evitar proyecciones de fragmentos. Una vez explota el dispositivo se procede a anotar los datos registrados.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se mostrarán los resultados sobre los diferentes biocombustibles preparados, su caracterización y las pruebas llevadas a cabo en las máquinas térmicas descritas en el capítulo 3, motor a reacción de fabricación propia, motor diésel y caldera, así como su uso para la fabricación de explosivos tipo ANFO con base biológica. También se llevará a cabo una discusión de los mismos.

4.1 Bioaceite procedente de cardo

4.1.1 Pirólisis de cardo

Como resultado de la pirólisis de cardo llevada a cabo a 700 °C durante 1 h se obtuvieron los rendimientos que se pueden ver en la *Tabla 4.1*.

Tabla 4.1. Rendimiento de las fracciones obtenidas en la pirólisis de cardo y orujillo de aceituna

Fracción de biomasa	Sólido (carbón)	Líquido	Gas
Cardo	28.94 %	38.91 %	32.15 %

Se obtiene más de una tercera parte en masa de aceites (líquido) del total pirolizado, aproximadamente. Abnisa et al. reportaron valores similares para la pirólisis de residuos de palma aceitera⁽¹⁰⁾. De las fracciones útiles de este bioaceite se prepararán los biocombustibles que se ensayarán en las máquinas térmicas antes comentadas.

Para este trabajo la fracción útil, como ya ha sido mencionado, es la fracción líquida, pero las otras dos fracciones son igualmente de interés para otros experimentos. Por ejemplo, el gas es usado como gas de síntesis y con el carbón de la fracción sólida se pueden preparar carbones activados. Por tanto, todas las fracciones obtenidas en el proceso pirolítico se aprovechan prácticamente en su totalidad.

4.1.2 Caracterización del bioaceite crudo procedente de pirólisis de cardo

En la *Tabla 4.2* y en la *Tabla 4.3* se muestran los resultados de la caracterización del bioaceite obtenido en el proceso de pirólisis de cardo.

Tabla 4.2: Análisis elemental y poder calorífico del bioaceite de cardo

Bioaceite	Análisis elemental (%)				PCS (MJ/kg)
	C	H	N	S	
Cardo	10.3	10.4	0.63	0.015	10.96 ± 1.00

Tabla 4.3. Caracterización del bioaceite de cardo

Cenizas (% en masa)	0.2 – 0.6
Humedad (% en masa)	29.3 ± 10
pH	4.7 – 6.2
Densidad a 15 °C (kg·m ⁻³)	978 – 1090
Viscosidad a 40 °C (cSt)	21.0 ± 0.5
PCS (MJ·kg ⁻¹)	10.96 ± 1.00

Los valores de las tablas anteriores nos muestran un bajo contenido en cenizas, un carácter ligeramente ácido y una densidad similar a las reportadas anteriormente por otros autores^(10, 170 - 172). La viscosidad es cercana a la analizada previamente por Das et al.⁽¹⁷³⁾ para el caso particular de bioaceite pirolítico proveniente de cáscara de *Jatropha curcas*, mientras que el valor obtenido por Boucher et al.⁽²⁹⁾ para muestras de bioaceite pirolítico de corteza fue ligeramente mayor. Por su parte, Abnisa et al. obtuvieron unos valores de viscosidad menores para bioaceite de residuos de árbol de palma aceitera⁽¹⁰⁾.

El contenido en agua encontrado fue sensiblemente mayor que el obtenido por otros autores^(18, 29, 172). Sin embargo, Abnisa et al.⁽¹⁰⁾ obtuvieron un contenido en agua mayor que el reportado en este trabajo, variando desde el 52 % al 66 % en masa. El poder calorífico superior (PCS) del bioaceite pirolítico de cardo fue menor que el reportado en las referencias mencionadas anteriormente, aunque similar al obtenido por Abnisa et al. como resultado del alto contenido en agua, por lo que se requiere de un proceso de extracción complementario para adaptar su uso en las diferentes máquinas térmicas.

4.1.3 Extracción con disolventes orgánicos

De acuerdo con el procedimiento llevado a cabo en la extracción con los disolventes éter etílico y acetato de etilo expuesto en el capítulo 3, el rendimiento medio obtenido teniendo en cuenta los bioaceites obtenidos 1 y 2 fue de un 34.72 ± 2.00 %.

A continuación, se muestra a modo de ejemplo, el cálculo de rendimiento para una de las extracciones.

$$P_{probeta} = 251.65 \text{ g}$$

$$P_{bio1(250mL)} = 245.40 \text{ g}$$

$$P_{bio2(250mL)} = 245.31 \text{ g} \Rightarrow P_{bio(750mL)} = 733.92 \text{ g}$$

$$P_{bio3(250mL)} = 243.21 \text{ g}$$

Después de eliminar el sólido, el peso del bioaceite con el que se siguió trabajando fue:

$$P_{biototal} = 368.77 \text{ g}$$

Aceite 1 y aceite 2: pesos de los matraces vacíos y de los matraces con el bioaceite después de evaporar los disolventes a presión reducida.

$$P_{matraz1} = 163.61 \text{ g}$$

$$P_{matraz1+aceite1} = 249.17 \text{ g} \Rightarrow P_{aceite1} = 85.56 \text{ g}$$

$$P_{matraz2} = 157.17 \text{ g} \quad P_{biofinal} = 125.38 \text{ g}$$

$$P_{matraz2+aceite2} = 196.99 \text{ g} \Rightarrow P_{aceite2} = 39.82 \text{ g}$$

Así, el rendimiento de esta extracción en concreto fue:

$$R = \frac{P_{biofinal}}{P_{biototal}} \cdot 100 \Rightarrow R = \frac{125.38 \text{ g}}{368.77 \text{ g}} \cdot 100 \Rightarrow R = 34 \%$$

4.1.4 Caracterización biocombustible tratado procedente de pirólisis de cardo

Se caracterizaron las muestras del aceite extraído con éter etílico (aceite 1), acetato de etilo (aceite 2) y la fase acuosa final.

Se obtuvieron los resultados que se presentan a continuación:

- Cromatogramas correspondientes a las cuatro fracciones de la muestra extraída con éter etílico, muestra 1 (aceite 1):

En la *Figura 4.1* se muestran los cromatogramas correspondientes a las 4 fracciones antes mencionadas para el caso del aceite 1. Los colores de los recuadros negro, naranja, azul y verde corresponden a las fracciones F0, F1, F2 y F3, respectivamente.

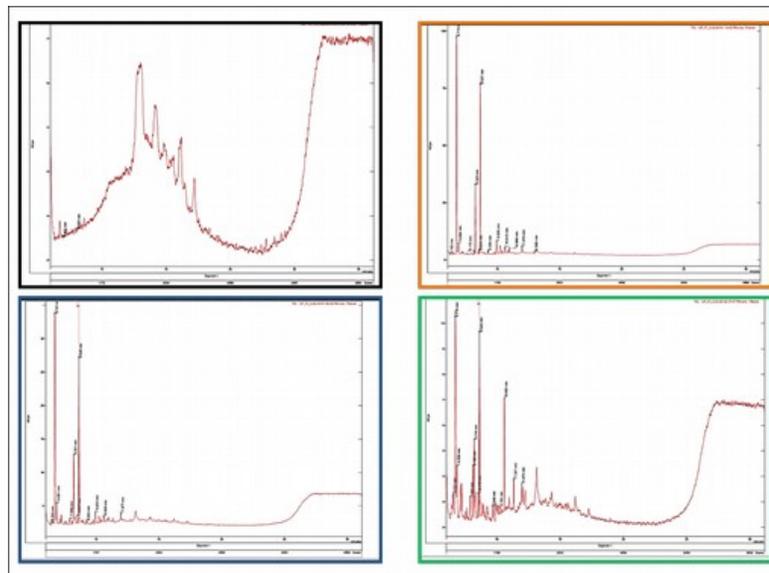


Figura 4.1. Cromatogramas de la muestra 1 (aceite 1)

En la *Tabla 4.4* se muestran los tiempos de retención y las áreas de pico de los compuestos identificados en el aceite 1.

Tabla 4.4. Tiempos de retención y áreas de pico de los compuestos del aceite 1

Tiempo Retención (min)	Nombre	Área pico (1·106)	Tiempo Retención (min)	Nombre	Área pico (1·106)
6.339	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl	13.72	10.236	Phenol, 3-ethyl	61.13
6.385	2,4-Dimethylfuran	51.9	10.249	Phenol, 4-ethyl	7.115
6.388	Benzene, methylethyl (1-	3.848	10.267	Phenol, 3,5-dimethyl	142.4
6.409	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	8.409	10.270	Phenol, 3,5-dimethyl	8.556
6.444	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	11.40	10.277	Phenol, 3,5-dimethyl	36.04
6.562	4-Ethylphenethylamine	4.931	10.277	Formic acid, 2,3-dimethylphenyl ester	13.64
6.694	Phenol	477.6	10.387	Phenol, 2,3-dimethyl	69.96
6.702	Phenol	48.80	10.396	Phenol, 2,3-dimethyl	16.85
6.706	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl	137.8	10.396	Phenol, 2,5-dimethyl	7.178
6.708	Phenol	56.62	10.526	Phenol, 2-ethyl-5-methyl	13.84
6.796	5-Methyl-1,5-hexadien-3-ol	12.68	10.611	Naphthalene	30.00
6.815	alpha.-Methylstyrene	8.164	10.620	Naphthalene	46.63
6.981	Cyclobutane, 1,1-dimethyl-2-octyl	10.63	10.828	Phenol, 2,4,6-trimethyl	43.19
7.001	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl	18.43	11.017	Benzofuran, 4,7-dimethyl	16.32

7.104	4-Ethylphenethylamine	75.27	11.028	Benzofuran, 4,7-dimethyl	5.909
7.127	Naphthalene-2-carbonitrile, 1,2,3,4-tetr	4.711	11.087	Phenol, 2-ethyl-5-methyl	14.30
7.199	Benzene, 1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl	17.79	11.162	Phenol, 2-ethyl-5-methyl	12.7
7.248	2-Furanol, tetrahydro-2-methyl	11.60	11.230	Phenol, 3-ethyl-5-methyl	39.93
7.340	2,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl	9.032	11.304	Phenol, 2-ethyl-6-methyl	20.4
7.482	p-Benzoquinone, 2-methyl	6.877	11.311	Phenol, 3-(1-methylethyl	4.774
7.492	5-Methyl-1,5-hexadien-3-ol	6.423	11.505	Phenol, 2-ethyl-4-methyl	94.14
7.560	2-Decen-1-ol	14.04	11.508	Phenol, 2-ethyl-4-methyl	7.482
7.629	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl	49.83	11.514	Phenol, 4-ethyl-2-methyl	22.34
7.818	11-Hexadecyn-1-ol	8.208	11.636	Phenol, 3,4,5-trimethyl-, methylcarbamate	46.65
7.882	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl	62.15	11.646	Phenol, 2,4,6-trimethyl	6.112
7.899	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl	15.80	11.689	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	39.85
7.899	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl	10.12	11.689	Phenol, 2,4,6-trimethyl	3.547
7.900	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl	46.89	11.698	Phenol, 2,3,6-trimethyl	8.627
8.112	Indene	63.34	11.736	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy	50.64
8.123	3-	63.99	11.746	Benzeneethanamine,2,5-	9.955

	Methylphenylacetylene			dimethoxy-.alpha	
8.115	3-Methylphenylacetylene	14.80	11.749	Benzeneethanamine,2,5-dimethoxy-.alpha	5.011
8.122	3-Methylphenylacetylene	9.244	11.842	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro	4.134
8.215	Phenol, 2-methyl-	309.0	11.844	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro	36.27
8.221	Phenol, 2-methyl	35.00	11.851	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro	8.879
8.227	Phenol, 2-methyl	84.89	12.074	Naphthalene, 1-methyl	66.78
8.228	Phenol, 2-methyl	38.18	12.074	Naphthalene, 1-methyl	14.83
8.363	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	22.05	12.082	Naphthalene, 2-methyl	4.773
8.507	1-Butanone, 1-phenyl-	18.02	12.083	Naphthalene, 1-methyl	25.97
8.519	Benzoylformic acid	16.42	12.174	4-Hydroxy-3-methylacetophenone	4.494
8.632	Phenol, 3-methyl	592.4	12.259	Naphthalene, 1-methyl	53.03
8.638	p-Cresol	61.72	12.260	2-Methylnaphthalene	8.804
8.643	Phenol, 3-methyl	170.9	12.268	Naphthalene, 2-methyl	15.31
8.645	p-Cresol	56.68	12.406	Benzylidenemalonaldehide	12.39
8.870	Mequinol	99.6	12.500	Phenol, 4-(2-propenyl)	4.088
8.876	Phenol, 2-methoxy	11.37	12.550	Phenol, 2,6-dimethoxy	5.568
8.883	Mequinol	25.32	12.551	Phenol, 2,6-dimethoxy-	206.8
8.885	Mequinol	19.07	12.557	Phenol, 2,6-dimethoxy	17.86
9.235	1H-Indazole, 3-methyl	9.473	12.634	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	1.832
9.256	Phenol, 2,3-dimethyl	68.29	12.635	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	59.34

9.258	Phenol, 2,6-dimethyl	14.93	12.642	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	113.6
9.264	Phenol, 2,5-dimethyl	9.857	12.644	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	134.6
9.268	Phenol, 2,6-dimethyl	10.83	12.667	Benzylidenemalonaldehide	3.715
9.311	Benzofuran, 2-methyl	15.24	12.889	4-Ethylcatechol	33.97
9.325	Benzofuran, 2-methyl	7.142	13.478	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trime	12.51
9.387	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	12.89	13.479	Aromandendrene	36.53
9.617	2-Cyclopenten-1-one, 3-(1-methylethyl)-	19.44	13.486	Caryophyllene	13.94
9.738	Phenol, 2-ethy	27.82	13.487	Caryophyllene	13.36
9.749	Phenol, 2-ethyl	7.838	13.693	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	25.40
9.934	Phenol, 2,4-dimethyl	96.4	14.518	5-tert-Butylpyrogallol	3.796
9.937	2,4-Dimethylphenol	10.01	14.522	Ethanone, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphen	5.862
9.944	2,4-Dimethylphenol	23.90	14.621	Carbaril	21.8
9.944	2,4-Dimethylphenol	9.023	25.228	Tritetracontane	4.588
9.969	Phenol, 2,5-dimethyl	121.9	25.772	Octacosane	9.848
9.974	Phenol, 2,3-dimethyl	10.76	26.214	Pentadecane	4.014
9.979	Phenol, 2,3-dimethyl	30.80	26.217	Hexacosane	16.83
9.981	2,4-Dimethylphenol	9.736	26.221	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl	3.649
10.018	Naphthalene, 1,2-dihydro	21.37	26.629	Tritriacontane	4.930
10.043	Benzene, 1-methyl-4-(1-propynyl)	29.77	26.632	Tetratetracontane	32.87

10.054	Benzene, 1-methyl-4-(1-propynyl	20.27	26.635	Octacosane	5.427
10.107	2-Methylindene	15.87	27.049	Tetratriacontane	4.426
10.109	2-Methylindene	8.136	27.052	Octacosane	45.43
10.122	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro	7.156	27.055	Sulfurous acid, butyl hexadecyl ester	7.053
10.134	1H-Indene, 3-methyl	25.60	27.496	Sulfurous acid, butyl octadecyl ester	4.821
10.149	2-Methylindene	10.12	27.500	Hexatriacontane	69.07
10.247	Phenol, 2-ethyl	22.29	28.001	Pentatriacontane	6.795
10.210	Phenol, 4-ethyl	29.92	28.568	Pentatriacontane	4.059

- Cromatogramas correspondientes a las cuatro fracciones de la muestra extraída con acetato de etilo, muestra 2 (aceite 2):

En la *Figura 4.2* se muestran los cromatogramas correspondientes a las 4 fracciones antes mencionadas para el caso del aceite 2. Los colores de los recuadros negro, naranja, azul y verde corresponden a las fracciones F0, F1, F2 y F3, respectivamente.

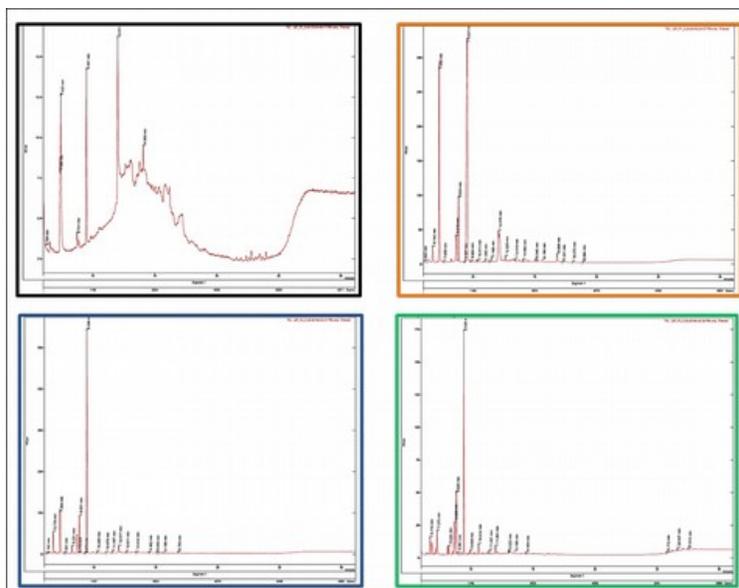


Figura 4.2. Cromatogramas de la muestra 2 (aceite 2)

En la *Tabla 4.5* se muestran los tiempos de retención y las áreas de pico de los compuestos identificados en el aceite 2.

Tabla 4.5. Tiempos de retención y áreas de pico de los compuestos del aceite 2

Tiempo retención (min)	Nombre	Área pico (106)	Tiempo retención (min)	Nombre	Área pico (106)
6.415	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl	4.692	12.648	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	39.37
6.424	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl	3.668	12.649	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	96.12
6.697	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)	25.93	13.475	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trime	11.35
6.716	Phenol	16.36	13.490	Caryophyllene	19.93
7.913	Spiro[2.4]heptan-4-one	6.603	13.493	Aromandendrene	8.896
8.218	Phenol, 3-methyl	12.69	13.492	Caryophyllene	16.35
8.235	Phenol, 2-methyl	11.52	26.228	Tritriacontane	3.552
8.634	p-Cresol	21.11	26.641	Heptacosane	4.861
8.651	p-Cresol	22.50	27.063	Hentriacontane	5.589
12.631	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	62.96	28.009	Sulfurous acid, butyl octadecyl ester	3.499
12.646	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	119.1			

- Cromatogramas correspondientes a las cuatro fracciones de la muestra de la fase acuosa, muestra 3 (fase acuosa):

En la *Figura 4.3* se muestran los cromatogramas correspondientes a las 4 fracciones antes mencionadas para el caso de la fase acuosa. Los colores de los recuadros negro, naranja, azul y verde corresponden a las fracciones F0, F1, F2 y F3, respectivamente.

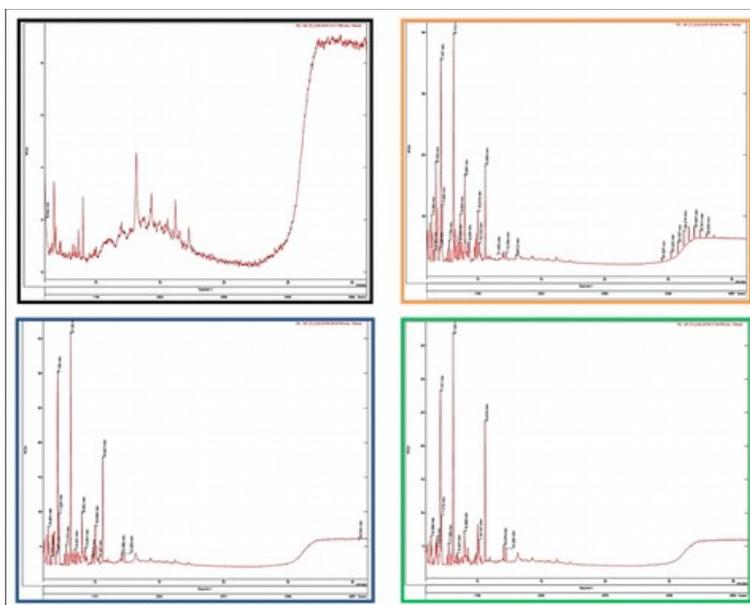


Figura 4.3. Cromatogramas de la muestra 3 (fase acuosa)

En la *Tabla 4.6* se muestran los tiempos de retención y las áreas de pico de los compuestos identificados en el aceite 3.

Tabla 4.6. Tiempos de retención y áreas de pico de los compuestos de la fase acuosa

Tiempo retención (min)	Nombre	Área pico (106)	Tiempo retención (min)	Nombre	Área pico (106)
6.910	Cyclohexane, (1,1-dimethylethyl		26.226	Sulfurous acid, butyl tridecyl ester	3.096
7.251	3,6-Octadecadiynoic acid, methyl ester	2.087	26.228	2-methyltetracosane	3.293
12.646	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl	46.41	26.641	Tritetracontane	4.867
12.646	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	82.90	26.642	Sulfurous acid, hexadecyl pentyl ester	5.201
12.647	Eugenol	47.57	27.061	Heptacosane	4.713
12.648	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl	48.49	27.062	Nonadecane	5.339
13.490	Caryophyllene	18.17	27.507	Hentriacontane	6.131

13.491	Caryophyllene	11.02	27.508	Hexacosane	6.802
13.491	Caryophyllene	10.44	27.509	Hentriacontane	4.763
13.493	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trime	11.86	28.575	Octacosane	19.17

Para estas tres muestras (aceite 1, aceite 2 y fase acuosa), en la *Tabla 4.7* se pueden ver los porcentajes de los principales compuestos detectados en base a las áreas mostradas en las *Tablas* de 4.4 a 4.6 en las tres muestras según sus grupos funcionales, además del poder calorífico superior de cada una de las tres muestras.

Tabla 4.7. Porcentaje de área de los principales compuestos detectados de las tres muestras y PCS

Compuesto	Aceite 1	Aceite 2	Fase acuosa
Alcoholes	5.97	8.44	13.90
Aldehídos y cetonas	5.72	2.90	0.00
Ácidos carboxílicos	2.94	5.02	0.00
Ésteres	0.45	0.68	3.03
Fenoles	64.23	69.31	51.93
Hidrocarburos aromáticos	15.41	13.65	31.13
Furanos	1.93	0.00	0.00
Otros	2.05	0.00	0.00
PCS (MJ·kg ⁻¹)	32.06	29.28	0.96

Como puede verse en la *Tabla 4.7*, los compuestos que predominan en los tres bioaceites son fenoles, alcoholes, aldehídos y cetonas y ácidos carboxílicos, además de un cierto porcentaje de hidrocarburos aromáticos. Esto supone un alto contenido de compuestos oxigenados, por tanto polares, lo que dificultará la miscibilidad con los productos derivados del petróleo, al ser estos últimos apolares.

Los bioaceites pirolíticos básicamente consisten en una mezcla de diferentes compuestos orgánicos que se originan a partir de la pirólisis de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Está demostrado que los ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes y cetonas son productos de la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa, mientras que los fenoles y los compuestos cíclicos oxigenados son producto de la lignina⁽¹⁷⁴⁾. Mientras que una separación precisa de todos los picos no sería viable debido a la compleja composición de los extractos, algunos compuestos fueron evaluados semi-cuantitativamente. Aunque el número de picos identificados en el cromatógrafo superan la centena, tan sólo se muestran los que tienen un alto porcentaje (superior al 85 %) de generar compuestos de los mostrados en la *Tabla 4.7*.

Se han detectado compuestos que ya detectaron Yang et al. en muestras de bioaceite pirolítico de serrín de cedro, residuo de cáscara de café y de tallos de planta de arroz, como

fenol y cresol⁽¹²⁾. Destaca que los fenoles son los compuestos dominantes en las tres muestras, con una presencia ligeramente menor en la muestra 3 (fase acuosa). Estos resultados están en línea con los obtenidos por Duman et al.⁽¹⁷⁵⁾. El bioaceite extraído mostró un contenido en alcoholes y un poder calorífico superior similar al encontrado por Cheng et al.⁽¹⁸⁾ para bioaceite pirolítico de serrín de pino tratado mediante un proceso de desoxigenación catalítica, mientras que para el caso de Cheng et al. el contenido en fenoles, aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos se vio reducido, el de ésteres e hidrocarburos aumentó. En nuestro caso particular el resto de compuestos oxigenados no se vio reducido tras el proceso de extracción, aunque ello no implica un problema para el comportamiento del bioaceite en motores, principalmente debido a la baja viscosidad.

Después de los fenoles, los siguientes compuestos dominantes fueron los hidrocarburos aromáticos, con una presencia especialmente relevante en la fase acuosa (muestra 3). Los compuestos detectados fueron significativamente diferentes para las tres muestras, siendo los compuestos dominantes para cada una de las muestras los descritos a continuación:

- Aceite 1: naftaleno, benceno, indeno, hexatriacontano, pentatriacontano, octacosano y derivados de acetileno.
- Aceite 2: cariofileno, aromandendreno, hentriacontano, triacontano y heptacosano.
- Fase acuosa: cariofileno, octacosano, hentriacontano, nonadecano, heptacosano y tritetracontano.

Los alcoholes fueron la tercera especie dominante en las muestras, seguida por el porcentaje de aldehídos y cetonas. Además, se detectó un alto porcentaje de eugenol en la fase acuosa.

Respecto al poder calorífico superior, según muestra la *Tabla 4.7*, el aceite 1 obtuvo el valor más alto, seguido de cerca por el aceite 2, mientras que la fase acuosa presentó un bajo poder calorífico debido a su alto contenido en agua (cercano al 75 %). Dado el similar poder calorífico de los aceites 1 y 2, se utilizó una mezcla de ambos aceites para realizar las pruebas en el motor a reacción a escala de fabricación propia, el motor diésel ligero de automoción y la caldera.

4.2 Bioaceite procedente de orujillo de aceituna

4.2.1 Caracterización del bioaceite crudo procedente de orujillo de aceituna

El alquitrán de orujillo de aceituna procedente de la planta de gasificación de Movial S. A. fue caracterizado mediante las determinaciones típicas de un combustible líquido. Sus propiedades como combustible se muestran en la *Tabla 4.8* y en la *Tabla 4.9*.

Se pueden comparar estos resultados con la norma E-590 para gasoil y la EB-14214 para biodiesel. Quedaría así bien referenciado, ya que no se comparan con alquitranes de otros autores.

Tabla 4.8: Análisis elemental y poder calorífico del bioaceite de orujillo de aceituna

Bioaceite	Análisis elemental (%)				PCS (MJ/kg)
	C	H	N	S	
Orujillo de aceituna	13.95	13.55	0.52	0.071	15.483

Tabla 4.9. Características aceite de orujillo de aceituna

Densidad (kg/l)	1.07 (± 0.01)
Viscosidad dinámica a 40 °C (cP)	62 (± 1)
Viscosidad cinemática a 40 °C (cSt)	59 (± 2)
Punto de inflamación (°C)	130 (± 1)
Punto de combustión (°C)	135 (± 1)
Punto de ebullición (°C)	120
PCS	15.483 MJ/kg
PCI	12.592 MJ/kg
Humedad	17.22%

Los resultados correspondientes al análisis cromatográfico mediante cromatografía GC-MS para el alquitrán procedente de la gasificación de orujillo de aceituna se incluyen en el apartado 4.2.3.2 para compáralo con el bioaceite obtenido del proceso de hidrodesoxigenación.

4.2.2 Emulsificación de bioaceite de orujillo de aceituna

Para facilitar la miscibilidad del bioaceite con el queroseno y con el gasóleo se probaron los dos métodos expuestos anteriormente: emulsificación con un surfactante de uso comercial y mediante aplicación de ultrasonidos a las mezclas.

En la *Tabla 4.10* se refleja el residuo viscoso no miscible, de los diferentes procesos de emulsificación sobre muestras de bioaceite procedente de la gasificación de orujillo de aceituna

en la planta Movial S. A. Se realizaron las mezclas con una proporción de bioaceite mayor de lo habitual, para así poder contrastar mejor las diferencias ofrecidas al aplicar los diferentes procesos. Para comprobar la mejora en la miscibilidad, se filtraron las mezclas después de someterse a los dos procesos, pesando el residuo viscoso (no aprovechable para su uso como combustible líquido) que quedaba en el filtro respecto al peso total de la muestra inicial. La última columna muestra el porcentaje en masa que representa el residuo viscoso respecto a la masa de bioaceite de la mezcla, cuanto menor sea dicho porcentaje, mayor habrá sido la miscibilidad con el combustible fósil.

Tabla 4.10. Detalles emulsificación y cantidad de residuo viscoso resultantes

Bioaceite (g)	Queroseno (g)	Surfactante (g)	Ultrasonidos (h)	Residuo viscoso (g)	Residuo viscoso (% sobre cantidad inicial de bioaceite)
500	380	50	1	66	13.2
250	190	-	1	57	22.8
250	250	25	-	115	46
250	-	25	-	167	66.8

Con los datos de la *Tabla 4.10* se puede comprobar que los mejores resultados se obtuvieron al aplicar ambos procesos, con un residuo viscoso resultante de un 13.2 % respecto de la masa de bioaceite inicial de la mezcla. Le sigue la mezcla que fue sometida únicamente a ultrasonidos y finalmente la muestra a la que se le añadió surfactante sin aplicar ultrasonidos. Como referencia, en la última línea se muestra que el residuo viscoso resultante de añadir hasta un 10% de surfactante al bioaceite crudo (sin queroseno) fue del 66.8 %.

Además, la emulsificación con surfactantes supone una mejora de las características de las mezclas de bioaceite pirolítico con combustible fósil, como comprobaron Ikura et al⁽¹⁹⁾, la viscosidad se vio reducida respecto a las mezclas no emulsificadas, la corrosividad se reduce a la mitad y el número de cetano tan sólo se reduce en 4 puntos por cada 10 % de bioaceite añadido al combustible fósil.

Los problemáticos residuos carbonosos producidos por la combustión de aceite pirolítico también deben verse reducidos, según determinaron Calabria et al⁽¹⁷⁶⁾, si bien para el caso particular de este trabajo no se percibieron depósitos carbonosos debido probablemente al reducido tiempo de funcionamiento de las diferentes máquinas térmicas durante las pruebas.

La mezcla con mayor porcentaje de bioaceite de gasificación de orujillo de aceituna probada en los diferentes dispositivos (30% bioaceite, 70% combustible fósil) emulsificado con un 5% de surfactante y sometida a ultrasonidos devolvió un poder calorífico superior de 43.54 MJ/kg, lo que supuso un rendimiento muy cercano al del combustible fósil original.

4.2.3 Hidrodesoxigenación bioaceite de orujillo de aceituna

El otro método que se barajó para optimizar el bioaceite y reducir su polaridad respecto al queroseno fue llevar a cabo un proceso de hidrodesoxigenación sobre el alquitrán obtenido como subproducto en la gasificación de orujillo de aceituna, lo que además conlleva otras ventajas añadidas como se mostró en el apartado de la introducción.

Se muestran, a continuación, los resultados obtenidos en la caracterización del catalizador usado en el proceso de desoxigenación y la caracterización realizada sobre el bioaceite desoxigenado.

4.2.3.1 Caracterización del catalizador

- **Superficie y textura porosa**

En la *Tabla 4.11* se muestran las características texturales del catalizador obtenidas a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K mostrada en la *Figura 4.4*. De acuerdo con la clasificación BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) ⁽¹⁷⁷⁾ corresponde a una isoterma de tipo II a IV, puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos con una clara contribución de mesoporosidad.

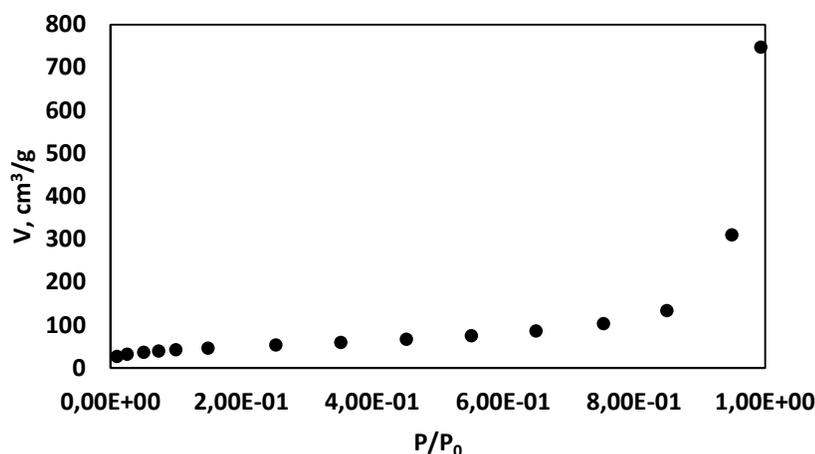


Figura 4.4. Isooterma de adsorción de N_2 a 77 K del catalizador preparado

Tabla 4.11. Características texturales del catalizador

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Tamaño medio de poro (nm)	V_{mi} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{me} ($cm^3 g^{-1}$)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	S_{EXT} ($m^2 g^{-1}$)	S_{INT} ($m^2 g^{-1}$)
Catalizador	172	13.4	0.073	1.082	1.155	172	0

Puede apreciarse que el tamaño medio del catalizador está en el rango de 2 a 50 nm por lo que predomina la mesoporosidad, dado el alto volumen de mesoporos con una superficie específica algo desarrollada, desde el punto de vista externo. Esto corrobora lo indicado anteriormente respecto a la forma de la isoterma, según el método de clasificación BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller)⁽¹⁷⁷⁾.

- **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

En la *Figura 4.5* se dan los picos detectados en el análisis realizado con el detector de electrones retrodispersados, donde se identifican los elementos presentes en la muestra del catalizador. En las imágenes con diferente resolución de la *Figura 4.6* se muestran las micrografías de la muestra de catalizador obtenidas con el detector de electrones secundarios, en las que se observan pequeñas partículas brillantes embebidas en la matriz y distribuidas de forma homogénea. Dichas partículas se identifican como el Fe y/o Co sobre los granos de SiO₂. Los resultados del análisis EDAX (ver la *Tabla 4.12*) sugieren que, aparte de Si, Co y Fe, coexisten otros elementos como oxígeno y carbono. Puede verse, en dicha Tabla que la proporción en % en peso de Fe y Co distribuido sobre el catalizador son muy similares, con valores de 4.21 y 5.56 %, respectivamente.

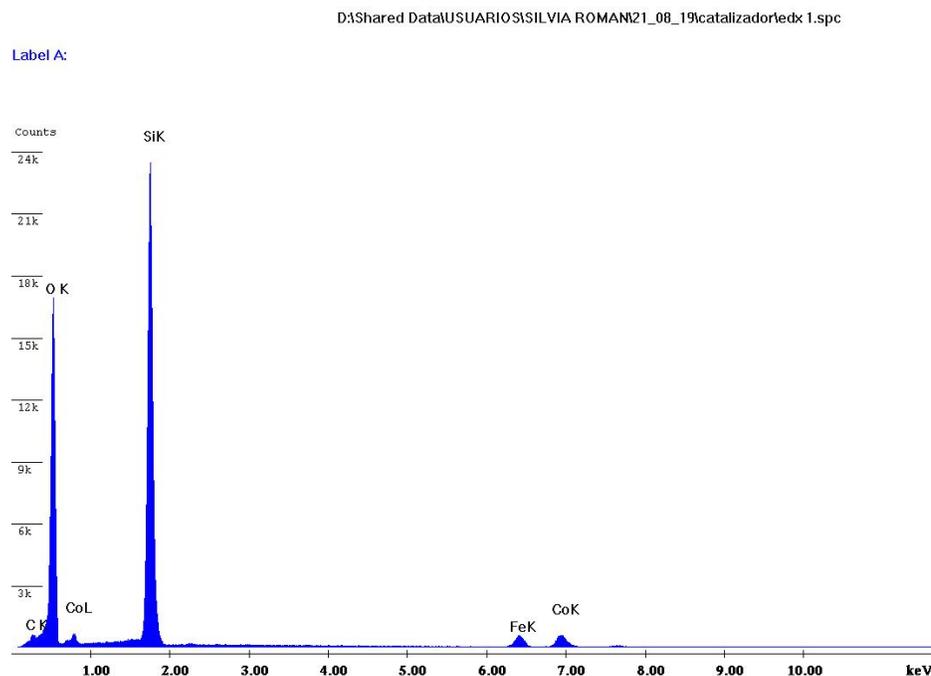


Figura 4.5. Análisis con electrones retrodispersados del catalizador

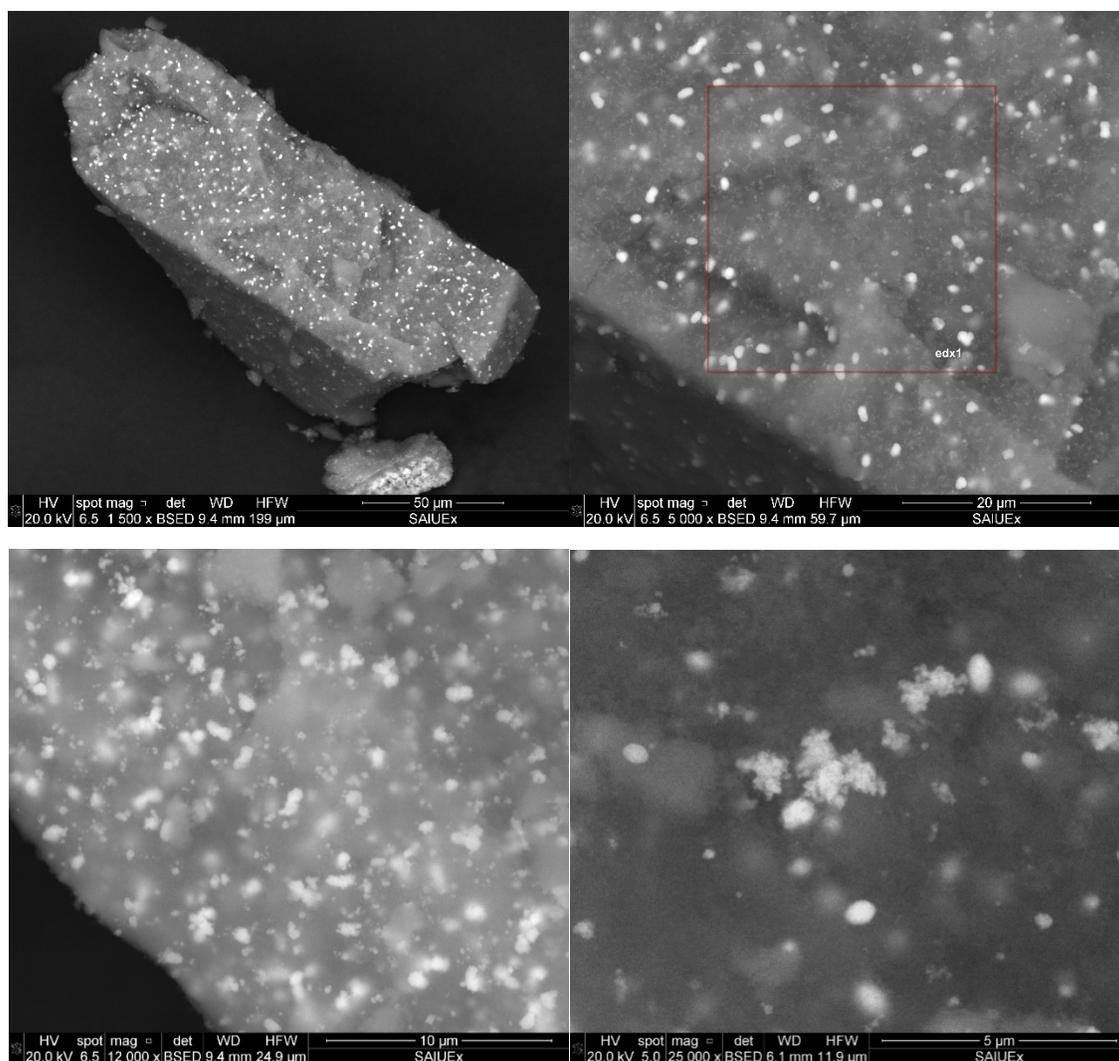


Figura 4.6. Micrografías de MEB del catalizador

Tabla 4.12. Resultados del análisis EDAX del catalizador

Elemento	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	7.97	13.42	0.0111	1.0462	0.1330	1.0005
O K	43.93	55.54	0.1428	1.0286	0.3158	1.0006
Si K	38.33	27.61	0.2901	0.9858	0.7676	1.0001
Fe K	4.21	1.53	0.0367	0.8697	1.0025	1.0000
Co K	5.56	1.91	0.0476	0.8517	1.0053	1.0000

Aunque se ha realizado un mapeo para intentar diferenciar las partículas de Fe y de Co, no se ha conseguido clarificar en las imágenes cuáles son las partículas de Co y cuáles las de Fe. Además, se ha realizado un análisis de la morfología a las sales precursoras por separado, soportadas sobre una rejilla de cobre para evitar el aglomeramiento de las muestras para comparar el tamaño de partículas, pero no se han podido obtener conclusiones al respecto puesto que los tamaños son similares como pueden observarse comparando la *Figura 4.7*

correspondiente a las partículas de Fe del precursor usado para preparar el catalizador y la Figura 4.8 correspondiente a las partículas de Co.

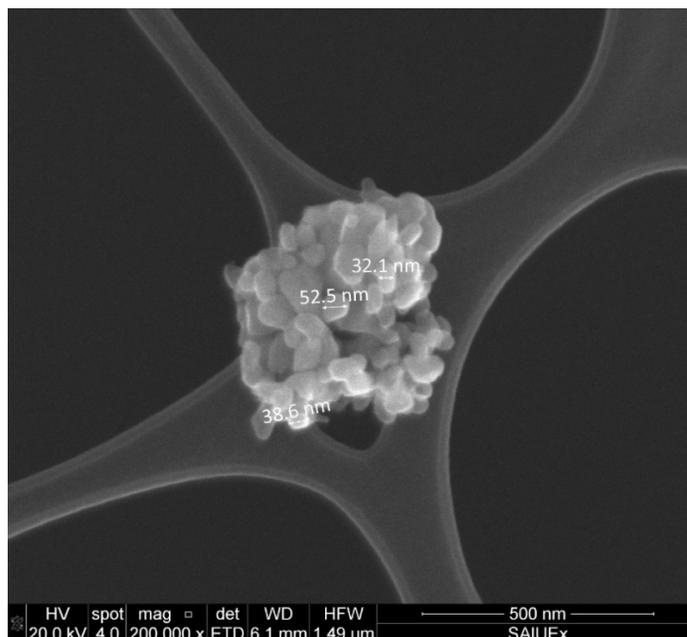


Figura 4.7. Micrografía MEB de precursor de Fe

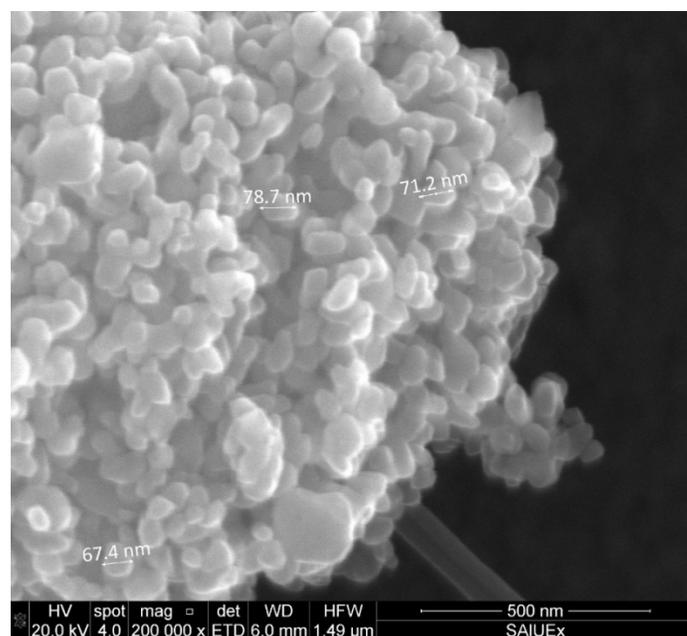


Figura 4.8. Micrografía MEB de precursor de Co

4.2.3.2 Composición química del bioaceite antes y después del proceso de hidrogenación

El bioaceite es una mezcla complicada formada por varios productos químicos que incluye, entre otros: cetonas, fenoles, aldehídos, ésteres, alcoholes, ácidos e hidrocarburos. Estos compuestos derivan del craqueo, deshidratación, descarbonilación, apertura del anillo, reacciones de degradación de la lignina, celulosa y hemicelulosa que se producen durante el proceso de pirólisis.

A fin de determinar el efecto de la reacción de hidrogenación en las distribuciones químicas del producto original, con el catalizador empleado, se utilizó la técnica de GC-MS para analizar la muestra original y la muestra final. Así, se considera que el área de un pico cromatográfico correspondiente a un compuesto tiene una relación lineal con su cantidad y su composición⁽¹⁸⁾.

En la *Tabla 4.13* se recogen los compuestos detectados con un porcentaje del total mayor del 1 % del aceite crudo de orujillo de aceituna procedente de la planta de gasificación. Para ello se ha realizado un análisis semicuantitativo basado en el área relativa analizada de cada compuesto.

Tabla 4.13. Compuestos del bioaceite crudo de orujillo de aceituna (> 1 %)

Tiempo retención	Nombre	Área pico	% del total
20.257	Phenanthrene	2.85E+10	13.69
14.465	Biphenylene	1.93E+10	9.28
16.413	Fluorene	1.23E+10	5.93
12.546	Naphthalene, 2-methyl-	1.14E+10	5.46
11.136	Naphthalene	9.84E+09	4.73
22.709	Phenanthrene, 2-methyl-	8.81E+09	4.24
12.730	Naphthalene, 1-methyl-	8.67E+09	4.17
13.478	Biphenyl	7.36E+09	3.54
23.306	Phenanthrene, 2-methyl-	7.20E+09	3.46
12.477	Indole	7.14E+09	3.43
20.444	Phenanthrene	6.74E+09	3.24
13.976	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	6.07E+09	2.92
13.823	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	6.06E+09	2.91
22.842	Phenanthrene, 2-methyl-	5.60E+09	2.69
12.126	Quinoline	5.32E+09	2.56
16.296	Fluorene	5.22E+09	2.51
16.090	Fluorene	4.60E+09	2.21
14.134	Naphthalene, 2-ethenyl-	4.41E+09	2.12
24.850	Fluoranthene	4.40E+09	2.11
25.272	Fluoranthene	4.12E+09	1.98

23.178	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	4.04E+09	1.94
27.138	Chrysene	3.69E+09	1.78
15.353	Dibenzofuran	3.68E+09	1.77
11.832	Quinoline	3.54E+09	1.70
17.143	Fluorene	3.37E+09	1.62
18.418	9H-Fluorene, 1-methyl-	3.34E+09	1.61
15.936	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	3.33E+09	1.60
25.039	Fluoranthene	3.33E+09	1.60
24.608	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	3.32E+09	1.60
14.036	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	3.26E+09	1.57

La *Tabla 4.14* recoge los compuestos detectados en el análisis cromatográfico GC-MS con un porcentaje del total mayor del 1 % del aceite de orujillo de aceituna hidrodesoxigenado procedente de la planta de gasificación.

Tabla 4.14. Compuestos del bioaceite de orujillo de aceituna hidrodesoxigenado (> 1 %)

Tiempo retención	Nombre	Área pico	% del total
20.185	Phenanthrene	8.36E+09	14.37
12.524	Naphthalene, 1-methyl-	4.70E+09	8.07
14.868	Acenaphthene	3.87E+09	6.65
11.114	Naphthalene	3.49E+09	6.01
12.710	Naphthalene, 1-methyl-	3.49E+09	6.00
16.379	Fluorene	3.24E+09	5.57
13.805	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	2.40E+09	4.13
22.667	Phenanthrene, 2-methyl-	2.32E+09	4.00
13.958	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	2.27E+09	3.90
13.460	Biphenyl	2.17E+09	3.72
13.644	Naphthalene, 1-ethyl-	1.82E+09	3.13
15.335	Dibenzofuran	1.73E+09	2.97
23.273	Phenanthrene, 2-methyl-	1.71E+09	2.95
12.447	Indole	1.57E+09	2.71
22.804	Phenanthrene, 2-methyl-	1.49E+09	2.55
25.256	Fluoranthene	1.32E+09	2.26
14.231	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	1.31E+09	2.24
14.019	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	1.30E+09	2.24
14.427	Naphthalene, 1,2-dimethyl-	1.23E+09	2.11
20.405	Anthracene	1.12E+09	1.92
14.774	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	1.11E+09	1.90
24.831	Fluoranthene	1.11E+09	1.90
23.147	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	9.85E+08	1.69
16.593	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	9.11E+08	1.57
17.939	Anthracene, 9,10-dihydro-	8.38E+08	1.44

24.591	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	8.01E+08	1.38
15.917	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	7.69E+08	1.32
13.743	Isoquinoline, 3-methyl-	7.66E+08	1.32

La *Figura 4.9* muestra gráficamente los compuestos detectados que se pueden ver en las dos tablas anteriores.

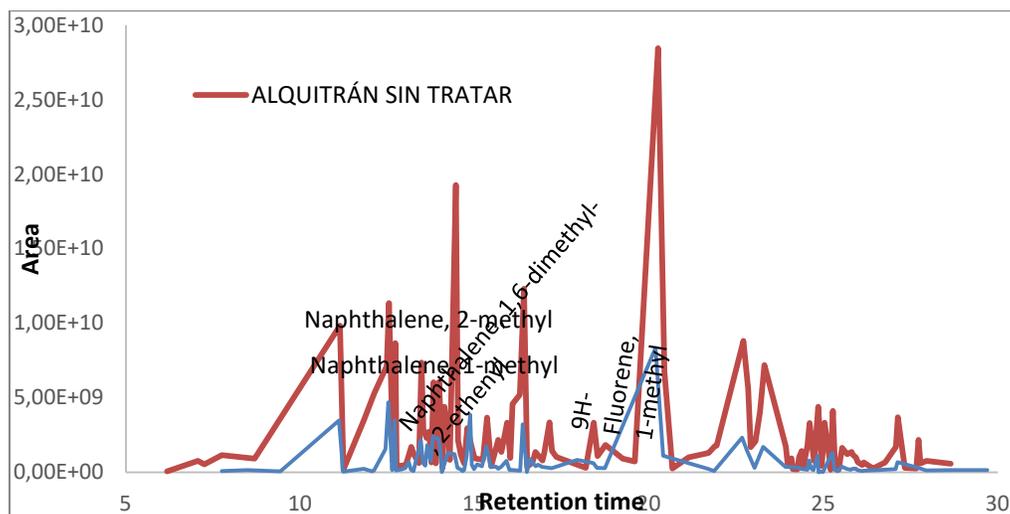


Figura 4.9. Comparativa compuestos encontrados en alquitrán tratado y sin tratar

Los principales componentes químicos detectados en la muestra cruda y la muestra mejorada por el proceso de hidrodeshidrogenación, basados sobre los compuestos incluidos en las dos tablas anteriores, se muestran en la *Tabla 4.15*.

Tabla 4.15. Composición química por grupos funcionales de bioaceite crudo e hidrodeshidrogenado

Contenido relativo (%)	Bioaceite sin tratar	HDO Fe-Co/SiCo ₂
Fenoles	21.79	8.72
Éteres	0	0
Aldehídos	14.65	2.42
Cetonas	15.64	0.88
Ésteres	17.34	61.47
Alcoholes	9.23	3.38
Ácidos	10.38	0.69
Hidrocarburos	10.97	22.44

Puede observarse, en la *Tabla 4.15* que los compuestos fenoles, éteres, aldehídos, cetonas ésteres, alcoholes y ácidos correspondientes al bioaceite hidrodeshidrogenado muestran una reducción extraordinaria respecto al alquitrán original, como corroboraron Cheng et al⁽¹⁸⁾, al realizar el proceso sobre bioaceite proveniente de pirólisis de serrín de pino, además en otro de sus artículos estudiaron el efecto provocado a al realizar el proceso a diferentes temperaturas⁽³⁹⁾. Por tanto, el proceso de hidrodeshidrogenación ha sido efectivo, reduciendo la

polaridad del bioaceite lo que mejorará la miscibilidad con los combustibles convencionales a la hora de preparar las mezclas a utilizar en las máquinas térmicas.

El contenido de los hidrocarburos de interés en el bioaceite hidrodesoxigenado (22.44%) aumentará respecto al bioaceite crudo (10.97%). Esto se debe a las reacciones que tienen lugar durante el proceso, que incluyen craqueo, descarbonilación, descarboxilación, hidro craqueo, hidrodesoxigenación e hidrogenación que transforman los compuestos oxigenados en hidrocarburos sobre un catalizador de Fe-Co/SiCo₂.

4.3 Pruebas en motor a reacción

4.3.1 Motor a reacción utilizando bioaceite pirolítico de cardo

Se muestran, en la *Tabla 4.16*, las cuatro muestras de combustible que se prepararon para probarlas en el motor a reacción de fabricación propia.

Tabla 4.16. Mezclas de biocombustible – queroseno, preparadas para la prueba con el motor

Porcentaje de bioaceite (%)	Masa (g) de bioaceite	Masa (g) de queroseno
0	0	1000
5	50	950
10	100	900
20	200	800

En la *Tabla 4.17* se pueden ver las propiedades de las mezclas con diferentes proporciones de bioaceite, comparadas con el queroseno puro y con el bioaceite puro. Pueden apreciarse diferencias importantes en la densidad, viscosidad y poder calorífico respecto a los combustibles puros, en especial en cuanto a la viscosidad, lo que dificultaría la atomización del combustible en la cámara de combustión del motor. La reducción del valor de PCS supondría un aumento del consumo específico de combustible.

Tabla 4.17. Propiedades de las diferentes mezclas con porcentajes variables de bioaceite

% de bioaceite	0 (queroseno)	5	10	20	100 (bioaceite)
Densidad (kg·m ⁻³)	820	828	836.1	852.3	983.4
Viscosidad a 40 °C (cSt)	2.1	2.6	3.3	4.5	14.3
PCS (MJ·kg ⁻¹)	46.5	45.8	45.0	43.5	31.7

En primer lugar, para realizar las pruebas es necesario arrancar el motor y permitirle llegar a la temperatura de funcionamiento óptima. Una vez en ese punto, se lleva el motor a máximo régimen, es decir, máxima presión de combustible y se mide la presión del compresor,

el empuje y la temperatura de los gases de escape. Estas mediciones se hicieron con cada una de las mezclas restantes, para poder analizar las diferencias de rendimientos resultantes.

Las pruebas se realizaron en el mismo día para evitar que las condiciones atmosféricas alterasen los resultados. Se hicieron bajo unas condiciones de temperatura ambiente de 20 °C y presión atmosférica 1015 mbar, con el motor en ligera pendiente para evitar desplazamientos excesivos (motivo del bajo empuje, además de no poseer tobera específica para optimizar dicho parámetro). La presión de combustible a máxima potencia ha sido de 6 bar, lo que da un caudal de combustible de 262.5 cm³/min para el inyector utilizado. Teniendo el combustible una densidad de 0.82 kg/l, el caudal en unidades de masa fue 0.0036 kg/s en unidades del SI.

Con los datos anteriores y los recogidos en las pruebas (ver *Tabla 4.18*), se obtuvo que la eficiencia del turbocompresor se mantenía en el entorno del 74%, con una velocidad de giro rondando las 200.000 rpm y un caudal de aire cercano a 12 lb/min, que equivalía a 0.091 kg/s en unidades del SI. Para tomar referencias, estos valores corresponden a una potencia aproximada de 100 CV para el uso de este turbocompresor en automoción.

Tabla 4.18. Resultados pruebas bioaceite extraído de cardo en motor a reacción, realizadas a 20 °C y 1015 mbar atmosféricos

Porcentaje bioaceite	0 %	5 %	10 %	20 %
Presión compresor	1,65 bar	1,65 bar	1,60 bar	1,60 bar
EGT	803 °C	803 °C	801 °C	800 °C
Empuje	475 g	475 g	470 g	465 g

El desempeño del motor se vio reducido ligeramente al aumentar la proporción de bioaceite, si bien no existen grandes diferencias. La presión del compresor se vio reducida, al igual que la temperatura de gases de escape y, con ello, el empuje. Esto puede ser debido, como se ha comentado, a las diferencias observadas entre los biocombustibles en cuanto a viscosidad y PCS, apuntadas sobre la *Tabla 4.17*.

Una vez realizadas las pruebas se procedió al desmontaje de las diferentes partes que podrían verse afectadas por el uso de bioaceite, para comprobar el estado de los diferentes elementos de interés. De la observación de los mismos se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- No se encuentran residuos carbonosos en el rotor de turbina del motor (ver *Figura 4.10*).
- La bujía sale limpia y color café, indicando una correcta combustión de la mezcla (ver *Figura 4.11*).

- El filtro de la bomba de combustible contiene impurezas, debido a la poca miscibilidad del bioaceite con el queroseno, dado su alto porcentaje de compuestos oxigenados (ver *Figura 4.12*).
- Los resultados a priori son satisfactorios, con un rendimiento similar al obtenido con queroseno puro, incluso con la mezcla con un porcentaje de bioaceite del 20% sobre el total (ver *Tabla 4.18*).



Figura 4.10. Detalle turbina sin residuos carbonosos



Figura 4.11. Bujía color café indicando una correcta combustión



Figura 4.12. Filtro de baja presión de la toma de bomba de combustible con restos de aceite

4.3.2 Motor a reacción utilizando bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado

Previamente a la realización de las pruebas con bioaceite procedente de la planta de gasificación de orujillo de aceituna hubo que sustituir la bomba de combustible del motor a reacción por no haber sido limpiada después de hacer las pruebas anteriores con aceite de cardo, los residuos del bioaceite se solidificaron impidiendo el funcionamiento de la bomba.

Se compararon mezclas hasta un porcentaje de muestra de bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado, aumentando el porcentaje de bioaceite hasta el 30%, con un 70% de queroseno. No existen diferencias apreciables de funcionamiento respecto al uso con 100% queroseno. En la *Tabla 4.19* se puede ver una comparativa de los resultados obtenidos para las diferentes mezclas con bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado.

Tabla 4.19. Resultados pruebas bioaceite emulsificado en motor a reacción, pruebas realizadas en condiciones atmosféricas de 6 °C y 908 mbar

Porcentaje bioaceite	0 %	10 %	20 %	30 %
Presión compresor	1,62 bar	1,63 bar	1,62 bar	1,62 bar
EGT	799 °C	800 °C	799 °C	799 °C
Empuje	470 g	470 g	470 g	470 g
RPM	199300	199500	199200	199200

Las diferencias son mínimas, las partes desmontadas mantienen las condiciones mencionadas anteriormente, si bien los residuos que aparecieron en el filtro de aspiración

fueron sensiblemente menores en cantidad. Las diferencias de rendimiento respecto al uso de combustible original fueron algo menores que en el caso del bioaceite procedente de cardo.

4.3.3 Motor a reacción con bioaceite de orujillo de aceituna hidrodesoxigenado

Las pruebas en el motor a reacción con la mezcla de bioaceite hidrodesoxigenado hasta un 30% de concentración tampoco mostraron diferencias apreciables respecto al uso de queroseno puro. La *Tabla 4.20* muestra los resultados obtenidos con las diferentes mezclas con bioaceite de orujillo de aceituna hidrodesoxigenado.

Tabla 4.20. Resultados pruebas bioaceite hidrodesoxigenado en motor a reacción, pruebas realizadas en condiciones atmosféricas de 7 °C y 918 mbar

Porcentaje bioaceite	0 %	10 %	20 %	30 %
Presión compresor	1,62 bar	1,62 bar	1,63 bar	1,62 bar
EGT	802 °C	801 °C	802 °C	801 °C
Empuje	470 g	470 g	470 g	470 g
RPM	199800	199600	199700	199600

Las diferencias no son destacables, ni atribuibles al uso del bioaceite en proporción de hasta el 30 %. La presión del compresor, la temperatura de los gases de escape y el empuje prácticamente permanecen sin cambios, si bien se registraron variaciones en la velocidad de giro del rotor de hasta un 1 %, sin verse afectados al resto de parámetros. Las diferencias de rendimiento y parámetros medidos respecto al uso del combustible fósil original no se vieron prácticamente afectadas.

4.4 Pruebas en el motor diésel

4.4.1 Motor diésel utilizando bioaceite pirolítico de cardo

En comparación con el rendimiento utilizando gasóleo habitual, el par (y con ello la potencia a cada valor de velocidad de giro del cigüeñal) se ha visto afectado como era previsible por el menor poder calorífico de la mezcla.

El poder calorífico de la mezcla utilizada 80% gasóleo / 20% bioaceite de cardo extraído es de 9692 cal/g, comparado al del gasoil de 10170 cal/g obtenemos una diferencia de menos del 5% lo que provoca esta disminución en el rendimiento, que se ha compensado con el ajuste de la cantidad de inyección.

Para compensarlo, se han ajustado los mapas de inyección aumentando mínimamente los miligramos de combustible inyectados por ciclo⁽¹⁷⁸⁾. Para esa mínima diferencia los inyectores

tienen margen suficiente sin comprometer la duración y momento de inyección no afectando así ni a la combustión ni a los humos producidos^(66, 179). De este modo el desempeño del motor no difiere mucho entre su uso con gasóleo habitual y gasóleo con hasta un 20% de biocombustible proveniente de pirólisis de biomasa residual, como se puede ver en la *Figura 4.13*.

La diferencia de rendimiento es mínima, debido principalmente a la variación del poder calorífico. Se ha podido subsanar ajustando la cantidad de inyección en la gestión electrónica del motor, resultando en un rendimiento totalmente equiparable, como hemos podido ver en la *Figura 4.14*. Los valores máximos de potencia y par se muestran en la *Tabla 4.21*.

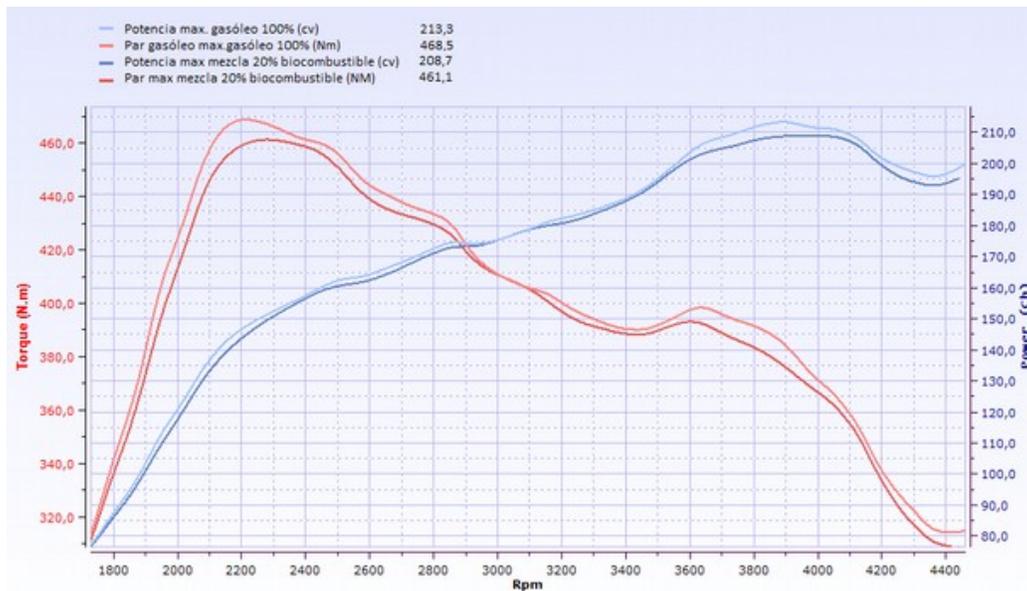


Figura 4.13. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero sin ajustar la electrónica

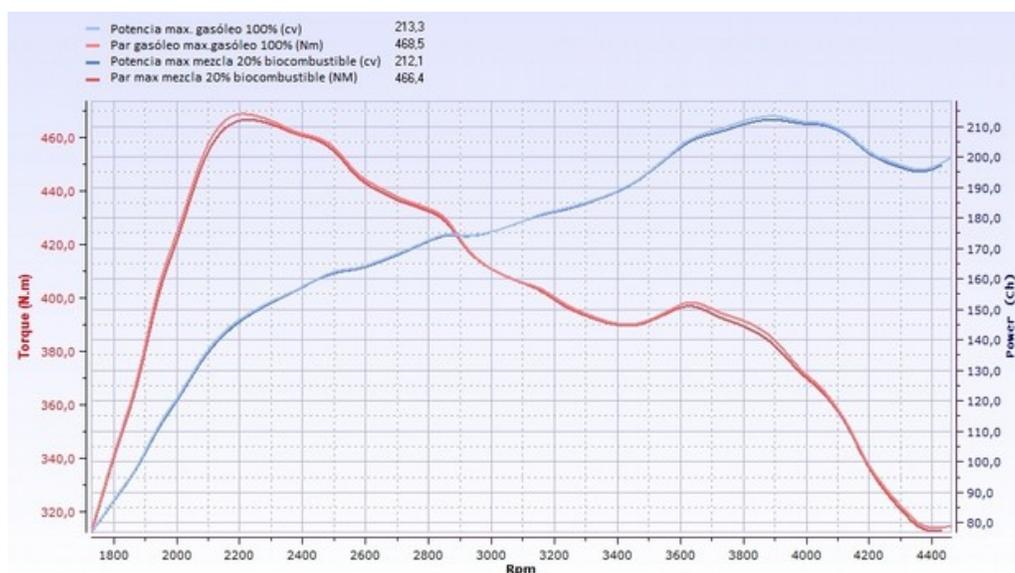


Figura 4.14. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con electrónica ajustada a medida

Primeramente, se puede apreciar que el uso de bioaceite implica una reducción en la potencia y el par ofrecidos por el motor. Sacando la media tras varias lanzadas en el mismo tramo en ambas direcciones para evitar que los posibles desniveles en el terreno pudieran afectar a las mediciones, con los ligeros ajustes a la electrónica de gestión del motor, prácticamente se consigue igualar el rendimiento del motor tanto en par como en potencia con el ofrecido utilizando gasóleo.

Tabla 4.21. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con electrónica ajustada a medida

	Potencia máxima (CV)	Par máximo (Nm)
Gasóleo A 100%	213,3	468,5
Gasóleo A 80% + 20% bioaceite	208,7	461,1
Gasóleo A 80% + 20% bioaceite (gestión electrónica ajustada)	212,1	466,4

Asimismo, se registraron datos de consumo de aire y medida del caudal de aire durante las pruebas para asegurar que los ajustes realizados eran suficientemente pequeños como para no afectar de manera secundaria a otros parámetros del motor (ver *Figura 4.15* y *Figura 4.16*). En el caso de aumentar considerablemente la cantidad de inyección, la presión del turbocompresor y caudal de aire consumido podrían verse incrementados al haber mayor cantidad de gases impulsando la turbina del turbocompresor y habría que regular la gestión de la válvula N75 (encargada de gestionar el actuador de la geometría variable del turbocompresor) para adecuarla a las nuevas condiciones, con la finalidad de evitar presiones excesivas que pudieran dañar el motor. En este caso, como era previsible debido a los pequeños ajustes, no fue necesario regular el mapa de gestión de la N75. Podemos comprobar los registros de las medidas obtenidas de presión de soplado real (en verde claro) y de medición del caudalímetro (en morado) para el caso de la electrónica original (*Figura 4.15*) y para el caso de la electrónica ajustada (*Figura 4.16*).

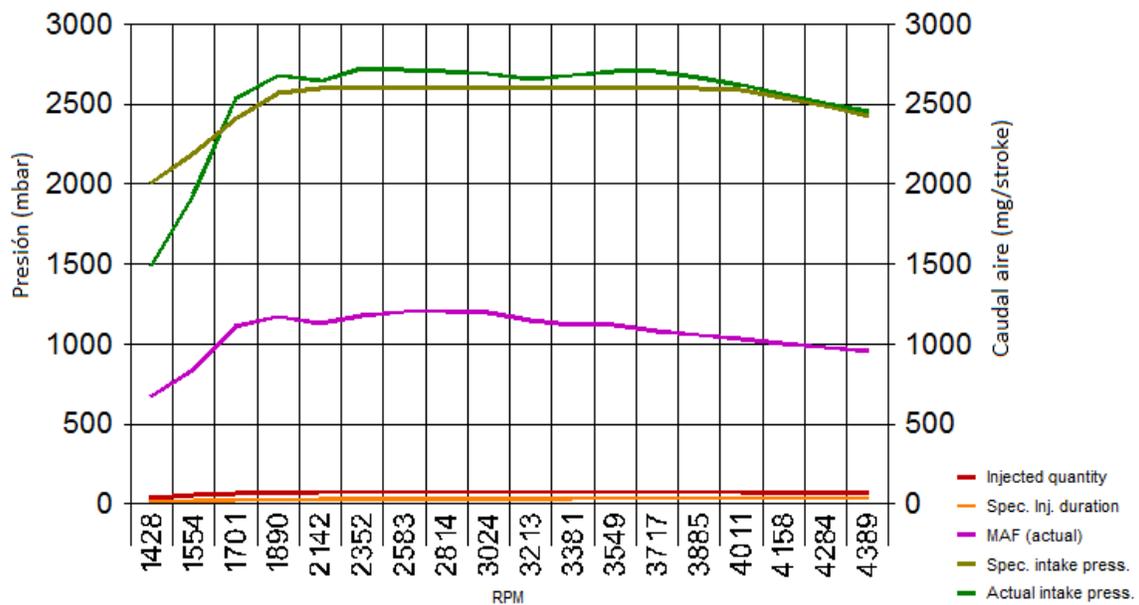


Figura 4.15. Registro de presión de turbocompresor y consumo de aire con electrónica original

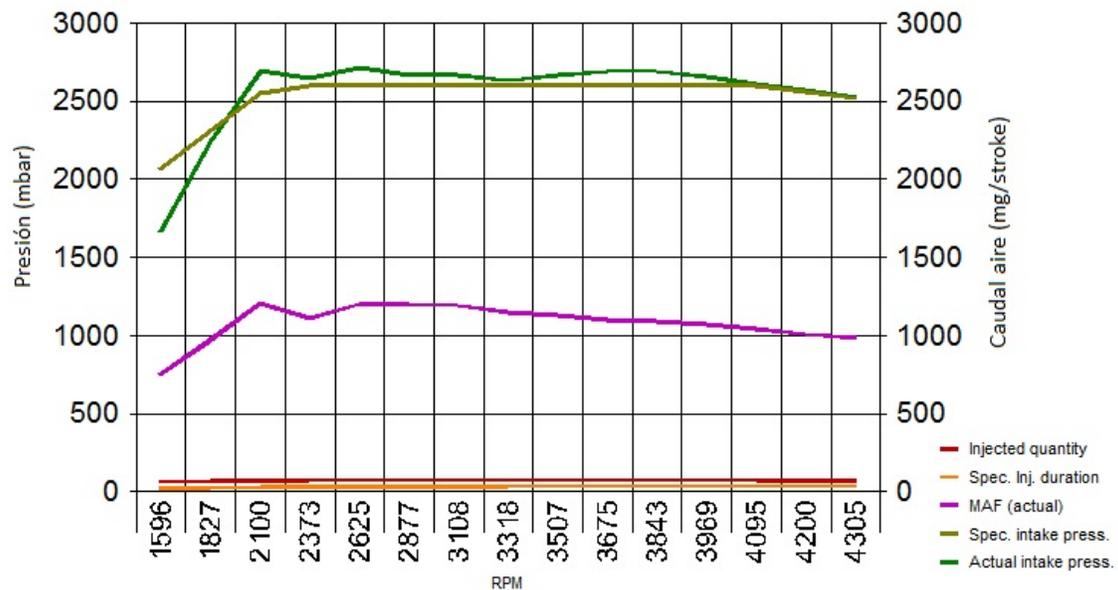


Figura 4.16. Registro de presión de turbocompresor y consumo de aire con electrónica ajustada

Comprobamos que tanto la presión de soplado (afectada por los gases de escape) como el caudal de aire aspirado (parámetro dependiente del rendimiento volumétrico y del régimen de funcionamiento del turbocompresor) no varían significativamente, presentando unos patrones similares.

Para finalizar, se comprobó la compensación que realiza de manera automática la gestión electrónica sobre cada uno de los 4 inyectores para mantener un ralentí estable, estando igualmente dentro de parámetros por un holgado margen como se aprecia en la *Figura 4.17*. Un valor fuera de parámetros podría indicar un funcionamiento deficiente en alguno de los cilindros, principalmente causado por fallo en los inyectores.

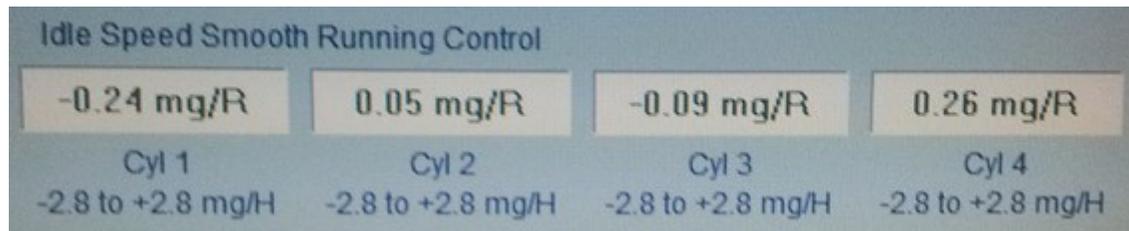


Figura 4.17. Compensación electrónica automática para mantener estable el ralentí dentro de parámetros

Los resultados obtenidos están en línea con los reportados previamente por Yang et al. En su caso, probaron el uso de bioaceite pirolítico de residuos de café. Concretamente, estudiaron el comportamiento de un motor diésel de un solo cilindro, y encontraron algunas diferencias en cuando a la combustión y emisiones⁽²⁰⁾, al aumentar la proporción de bioaceite se aumentó la viscosidad del combustible y se mermó su poder calorífico, también se redujeron las emisiones de NO_x aunque se percibió un humo más denso. Las diferencias en retardo de la combustión se vieron compensadas en parte por las micro-explosiones causadas por el contenido en humedad del bioaceite. La capacidad corrosiva del bioaceite es un factor a tener en cuenta para garantizar la durabilidad de los componentes mecánicos en contacto con el combustible.

4.4.2 Motor diésel utilizando bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado

Se pueden ver las comparativas de las pruebas realizadas con bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado, mezclado con gasóleo comercial al 15% (*Figura 4.18*) y al 30% (*Figura 4.19*), respectivamente. El rendimiento obtenido para la mezcla con un 15% de bioaceite fue ligeramente inferior al obtenido con gasóleo puro. Los valores de potencia y par son algo peores para el caso de la mezcla con una proporción del 30% de bioaceite emulsificado con ultrasonidos y emulsificante químico que para la mezcla con el 15% de bioaceite, si bien no son variaciones excesivas y no implicó que fuese necesario ajustar parámetros de la gestión electrónica del motor. Al haber sido satisfactorias las comprobaciones respecto a la compensación electrónica y medidas de caudalímetro y soplado del turbo (*Figura 4.17*), en el apartado anterior con un aceite menos tratado, no es necesario realizar esas mismas comprobaciones en ensayos posteriores con aceites con mejores propiedades como es el caso.

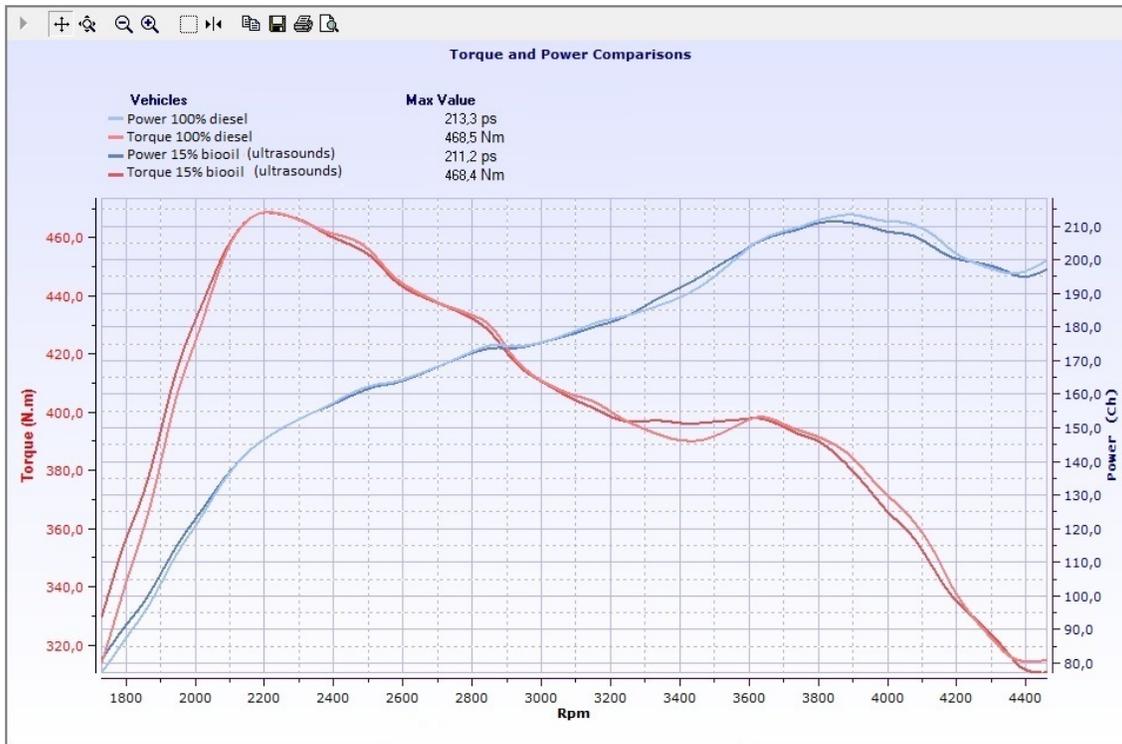


Figura 4.18. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con bioaceite emulsificado al 15%

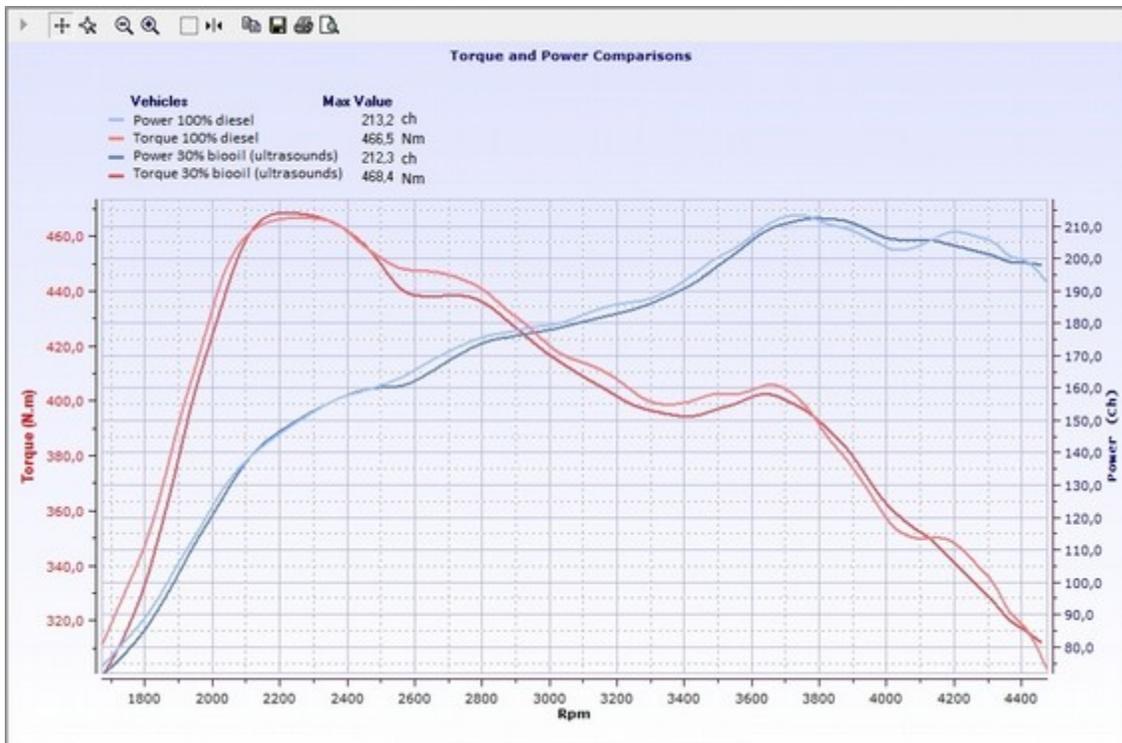


Figura 4.19. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con bioaceite emulsificado al 30%

Los valores máximos de potencia y par se pueden ver en la *Tabla 4.22*, aunque las pequeñas diferencias se pueden apreciar mejor en las gráficas anteriores, que permiten ver las diferencias en un amplio rango de regímenes de giro del motor.

Tabla 4.22. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con diferentes mezclas de bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado

	Potencia máxima (CV)	Par máximo (Nm)
Gasóleo A 100%	213,3	468,5
Gasóleo A 85% + 15% bioaceite emulsificado	211,2	461,1
Gasóleo A 70% + 30% bioaceite emulsificado	212,3	468,4

4.4.3 Motor diesel utilizando bioaceite de orujillo de aceituna hidroxigenado

Tras haber sometido al bioaceite de orujillo de aceituna al proceso de hidroxigenación, y habiendo dado resultados sin grandes diferencias respecto al uso con queroseno al 100% en el motor a reacción, se procedió a compararlo con el gasóleo en el motor de ciclo diésel. Se han obtenido unos resultados en línea con lo esperado a la vista de las mejores propiedades respecto al bioaceite previamente probado. Se muestran las comparativas del rendimiento de mezclas de gasóleo con bioaceite de orujillo de aceituna hidroxigenado al 15% (*Figura 4.20*) y al 30% (*Figura 4.21*), respectivamente, para comparar el rendimiento con el uso de gasóleo puro en el motor diésel en cuestión. Se puede comprobar que existen diferencias mayores al aumentar la proporción de bioaceite, si bien son bastante ajustadas respecto al uso de gasóleo puro.

Los valores máximos de potencia y par se pueden ver en la *Tabla 4.23*. Como en el caso anterior, las gráficas reflejan mejor las diferencias en un amplio rango de velocidades de giro del motor. La potencia se ve reducida al aumentar la proporción de bioaceite en la mezcla.

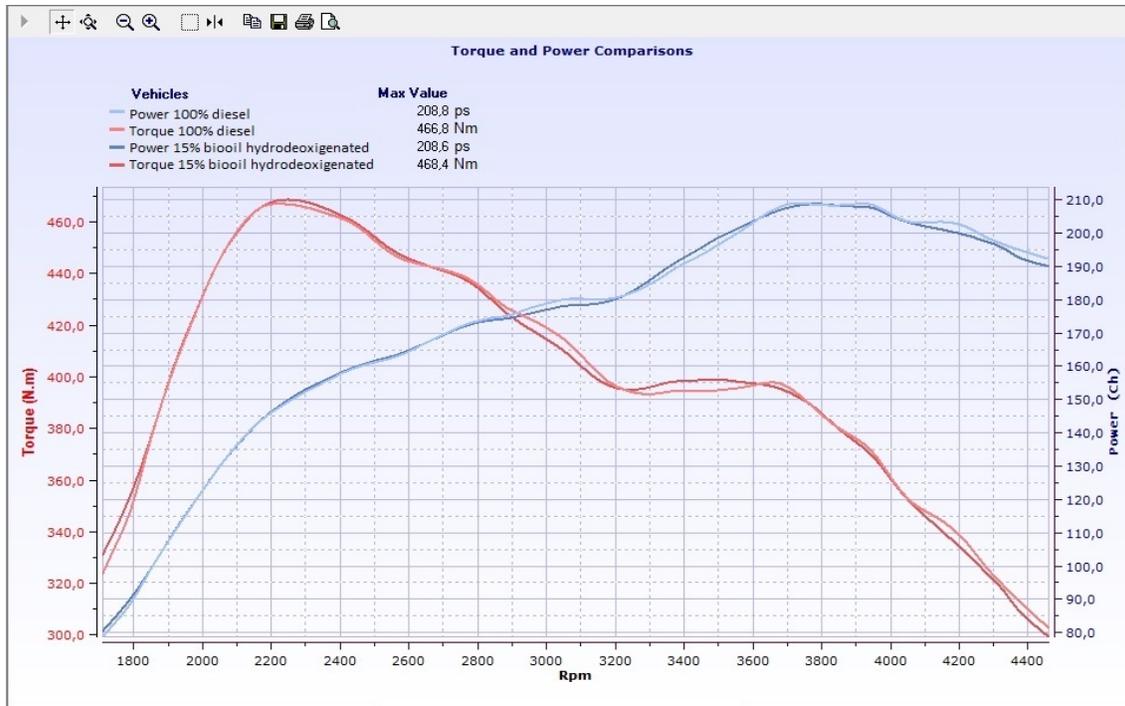


Figura 4.20. Comparativa rendimiento en motor diésel con bioaceite hidrodesoxigenado al 15%

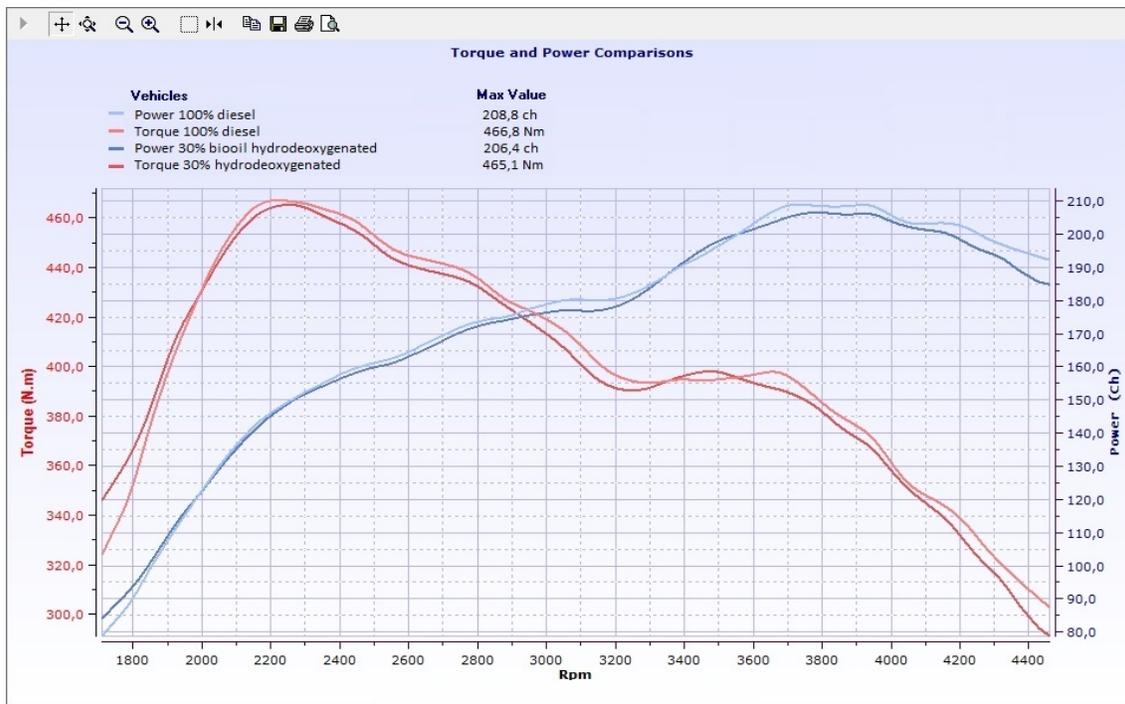


Figura 4.21. Comparativa rendimiento en motor diésel con bioaceite hidrodesoxigenado al 30%

Tabla 4.23. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con diferentes mezclas de bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado

	Potencia máxima (CV)	Par máximo (Nm)
Gasóleo A 100%	208,8	466,8
Gasóleo A 85% + 15% bioaceite hidroxigenado	208,6	468,4
Gasóleo A 70% + 30% bioaceite hidroxigenado	206,4	465,1

Cabe destacar que después de las pruebas con bioaceite, la bomba tándem (encargada de suministrar el combustible a los inyectores a la presión adecuada, además de generar vacío para diferentes funciones) ha tenido que ser sustituida en dos ocasiones tras las pruebas con los bioaceites, debido probablemente a la deficiente lubricidad de estos bioaceites.

Los filtros han tenido que ser sustituidos con una frecuencia mucho mayor, viendo reducida su vida útil sustancialmente. Un proceso de filtrado previo a la adición del biocombustible al depósito ayudaría a evitar que ciertos compuestos más pesados lleguen al sistema de alimentación del motor. Si bien la estabilidad del bioaceite es menor que la del combustible fósil, los procesos de hidroxigenación y emulsificación incrementan la estabilidad de estos combustibles biológicos^(20, 31).

4.5 Pruebas en caldera

Durante las pruebas realizadas con hasta un 30 % de bioaceite pirolítico de cardo, el arranque y el funcionamiento fueron totalmente equiparables al uso de queroseno de calefacción habitual.

El arranque no se demoró al utilizar bioaceite, ni dio problemas con arranques sucesivos. El calentamiento percibido en una estancia del 60 m³ fue similar para el uso de queroseno de calefacciones que para la mezcla de queroseno con hasta un 30 % de bioaceite pirolítico de cardo, elevando la temperatura desde 14 °C hasta 21 °C en un tiempo similar.

El desmontaje no delata problemas de fiabilidad o funcionamiento, como se puede ver en la *Figura 4.22* y la *Figura 4.23* donde se puede comprobar que el quemador no presentaba restos carbonosos al utilizar mezclas con un 30% de bioaceite, lo que indica que la combustión de la mezcla fue efectiva, similar a utilizar sólo queroseno de calefacción. Sí que se aprecia un olor característico debido a que la caldera no dispone de salida de humos independiente, siendo este factor despreciable para instalaciones mayores por tener canalización exterior para la expulsión de los gases producidos durante la combustión.

Debido a los inconvenientes presentados en los apartados anteriores, relativos al sistema de alimentación de los motores a reacción y diésel, el uso prolongado de bioaceite en grandes proporciones podría dar lugar a obstrucciones en los diferentes sistemas de alimentación.

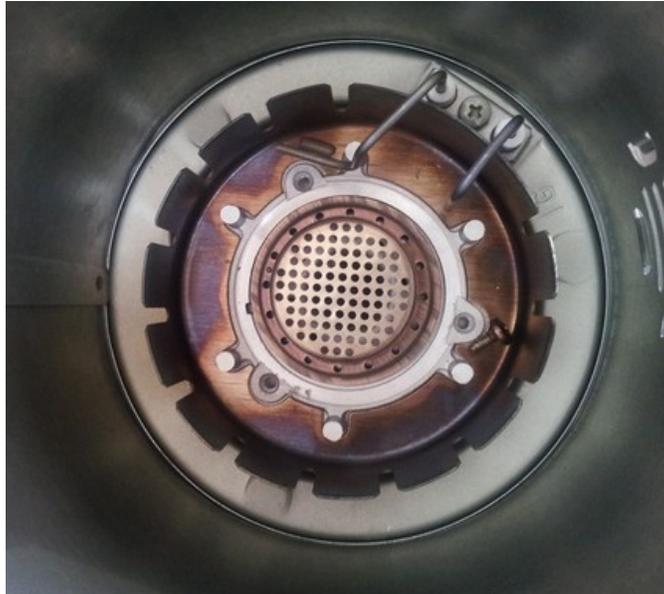


Figura 4.22. Detalle desmontaje quemador 1/2

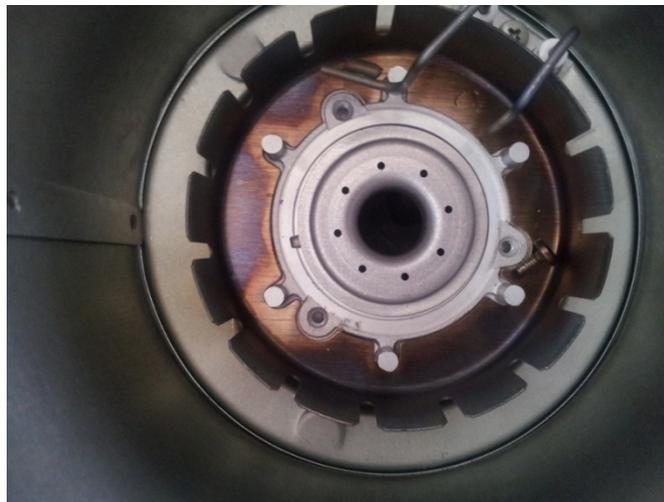


Figura 4.23. Detalle desmontaje quemador 2/2

4.6 Explosivos tipo ANFO

Los resultados son inconsistentes, aunque no se apreciaron diferencias en cuanto a la iniciación del explosivo debido a la utilización de gasóleo o de bioaceite para la fabricación de los explosivos.

Se consiguió detonar tanto explosivos ANFO habituales como explosivos tipo ANFO sustituyendo al combustible fósil por bioaceite procedente de la planta de gasificación de orujillo de aceituna, sin embargo, debido a la escasez de recipientes de prueba al ser de un solo uso, no se pudo comprobar con fiabilidad las posibles diferencias aportadas al sustituir el combustible fósil por el bioaceite para la fabricación de los explosivos. Cabe añadir que para poder hacer detonar explosivos tipo ANFO se requiere una cadena explosiva con un explosivo iniciador de alta potencia (usado en pequeñas cantidades) debido a la insensibilidad de los explosivos tipo ANFO. Este tren o cadena explosiva precedente a la detonación del explosivo tipo ANFO también aporta calor y presión como resultado de su reacción de descomposición, lo que enmascara aún más las diferencias debidas a la sustitución del reactivo reductor.

Dados los medio disponibles para la fabricación y para la medición de parámetros del explosivo no se puede realizar ninguna afirmación al respecto basándose en los resultados de los ensayos: la temperatura máxima registrada puede verse afectada por la proximidad de la mecha lenta a la sonda de medición de temperatura, y la presión máxima registrada puede variar igualmente debido a la resistencia ofrecida por el recipiente antes de romperse y dejar de ser estanco. Con dispositivos de medida de parámetros explosivos específicos sí que podrían valorarse las posibles diferencias debidas al uso de bioaceite como reductor. Cabe recordar que la proporción máxima de reductor en los explosivos tipo ANFO viene siendo del 10 % para ajustar el balance de oxígeno, por lo que se estará variando una pequeña proporción del explosivo final. Assis et al. compararon la velocidad de detonación para explosivos tipo ANFO utilizando reductores poco convencionales en sustitución del combustible fósil, como fueron tallos de planta de arroz, mazorca de maíz, pulpa de caña de azúcar, biodiésel y residuos de neumáticos⁽¹⁵¹⁾ mezclados directamente con el nitrato amónico, por lo que siendo posible la detonación de los explosivos tipo ANFO con dichos compuestos poco frecuentes actuando como reductor, el uso de bioaceite se aproximaría más a los obtenidos con biodiésel, resultando en una velocidad de detonación similar a la de los explosivos tipo ANFO habituales.

5 CONCLUSIONES

Los combustibles alternativos sostenibles son una de las medidas más viables y con más futuro para la reducción de las emisiones de gases contaminantes generadas por las máquinas térmicas que mueven los sectores del transporte, industria y energía actuales.

Se ha diseñado un motor a reacción a escala de laboratorio para poder simular el comportamiento de biocombustibles en motores de ciclo Brayton, reutilizando diversas piezas de varios automóviles, de motocicleta y de aviación, habiéndose probado los biocombustibles obtenidos mezclados con combustibles fósiles habituales en diferentes proporciones.

- **Con los datos obtenidos en la obtención del bioaceite y los diferentes procesos de optimización podemos sacar las siguientes conclusiones:**

Respecto a las pruebas realizadas con bioaceite pirolítico de cardo y de orujillo de aceituna se confirma que la biomasa residual es susceptible de ser transformada en biocombustible líquido mediante procesos pirolíticos.

Tras la caracterización, con los resultados obtenidos del bioaceite de cardo podemos afirmar que el éter etílico extrae la mayor parte de los compuestos de la fracción líquida procedente de la pirólisis del cardo.

Podemos aseverar que tanto los procesos de emulsificación como el de hidroxigenación suponen una mejora de las propiedades del bioaceite para ser utilizado en las diferentes máquinas térmicas.

Como resultado de las pruebas en los tres tipos de máquinas térmicas, previo al desglose detallado por separado, confirmamos que tanto el biocombustible extraído con disolventes orgánicos proveniente de pirólisis de cardo como los bioaceites sometidos a procesos de hidroxigenación y emulsificación provenientes de gasificación de hueso de aceituna han dado resultados satisfactorios en motores de ciclo Brayton, diésel y calderas lo que supone un amplio abanico de posibilidades para implantar dicho bioaceite en diferentes aprovechamientos. Se deberá tener atención a las propiedades lubricantes que probablemente fueron la causa del fallo de la bomba tándem del motor diésel.

- **Respecto a los resultados obtenidos en el motor de ciclo Brayton se extraen las siguientes conclusiones:**

Los resultados son satisfactorios, con un rendimiento similar al obtenido con queroseno puro incluso para la mezcla con un 20% de bioaceite proveniente de cardo tras la extracción con disolventes orgánicos, llegándose a probar con resultados

positivos hasta con una proporción del 30% en el caso de bioaceite emulsificado e hidrodeshoxigenado proveniente de orujillo de aceituna.

Tras el desmontaje de los diferentes elementos del motor a reacción a escala se comprueba que:

No quedan residuos carbonosos en la parte caliente del motor; la bujía se ve limpia y color café, indicando una correcta combustión de la mezcla, pero el filtro de la bomba de combustible contiene impurezas debido a la baja miscibilidad del bioaceite con el queroseno. Los procesos de hidrodeshoxigenación y emulsificación palián en parte este problema, aunque siguen quedando partículas en el filtro de aspiración, lo que se podría resolver filtrando el combustible previamente a su utilización.

- **De las pruebas realizadas en motor de ciclo diésel obtenemos las siguientes conclusiones:**

Para el bioaceite de cardo sin realizar ajustes de la gestión electrónica existe una diferencia de rendimiento, debido probablemente a la variación del poder calorífico respecto al combustible fósil original. Es fácilmente subsanable ajustando la cantidad de inyección para compensar esa diferencia energética, resultando en un rendimiento equiparable.

Para las pruebas con bioaceites de orujillo de aceituna hidrodeshoxigenado y emulsificado las diferencias son menores. El arranque y el ralentí se mantienen estables sin cambios perceptibles y el resto de parámetros permanecen dentro de los márgenes habituales, aparte del fallo repetido de la bomba tándem posiblemente atribuible a la diferente capacidad lubricante del bioaceite. Aun siendo favorables, estos resultados podrían estar en parte afectados porque las fracciones más pesadas del bioaceite quedasen atrapadas en los filtros del sistema de alimentación de combustible, llegando al motor únicamente los componentes con una viscosidad más parecida al gasóleo.

- **Las pruebas realizadas en la caldera permiten afirmar que:**

El funcionamiento de la caldera no varió al utilizar mezclas con hasta un 30% de biocombustible en comparación con el queroseno de uso habitual. Sí que se percibe un olor característico, al ser una caldera de uso en interiores afecta a su practicidad, aunque en calderas con salida al exterior (todas las de potencia considerable) este factor es despreciable. El arranque y funcionamiento son totalmente equiparables.

- **De los ensayos a realizar en explosivos tipo ANFO:**

Los resultados obtenidos son inconsistentes. No se pueden apreciar diferencias atribuibles a la sustitución del fuel oil por bioaceite en los explosivos tipo ANFO.

6 POSIBLES FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Analizados los resultados obtenidos y las conclusiones anteriores, una futura investigación que se podría realizar sería llevar a cabo un craqueo catalítico de la fracción pesada del bioaceite procedente de cardo extraído, para reducir la longitud de las cadenas de los compuestos más largos, lo que además mejoraría la miscibilidad del bioaceite y reduciría los depósitos presentes en el filtro de aspiración.

La segunda posible línea de investigación, ésta con intención de optimizar el proceso de extracción en sustitución de los disolventes orgánicos empleados, es realizar la extracción utilizando CO₂ supercrítico como alternativa al proceso realizado en este trabajo. Por falta de medios no se ha podido realizar en la práctica, pero las ventajas que presenta este método son prometedoras:

- Es seguro para el medio ambiente y no es tóxico para el ser humano.
- El CO₂ está disponible fácilmente en una pureza > 99,9 % y de forma barata.
- No son necesarias condiciones extremas de trabajo para conseguir el estado supercrítico (73 bar y 31 °C).
- No genera líquidos residuales y es eliminable fácilmente por evaporación (100% de sequedad).
- No interfiere con el agua de la fracción líquida, pues es relativamente inerte y no oxidable.
- Es un disolvente débil para moléculas de elevado peso molecular, pudiendo usar esta característica a nuestro favor si se requiere la separación de distintas sustancias con pesos bien diferenciados.
- Los hidrocarburos pueden ser separados de otros según la longitud de cadena modificando las condiciones de P y T, lo que en este trabajo es muy interesante, puesto que la fracción del biocombustible que se quiere obtener es una fracción tal que las longitudes de las cadenas de los hidrocarburos coincida con las del queroseno y gasóleo (C₁₂H₂₆ - C₁₆H₃₄).

Una vez realizada la extracción usando el método anterior, para aprovechar la fracción restante más pesada, se procedería a realizar el craqueo catalítico. Así se maximizaría la obtención del bioaceite dentro del rango de puntos de ebullición de interés, lo que mejoraría el rendimiento global del conjunto de procesos.

7 Bibliografía

1. Agencia Europea de Medio Ambiente. [En línea] www.eea.europa.eu.
2. Agencia Internacional de la Energía. [En línea] <https://www.iea.org/>.
3. *Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review.* **C, Amen-Chen, H, Pakdel y C, Roy.** 2001, *Bioresource Technology*, Vol. 79, págs. 277-299.
4. *Decentralized biomass combustion: state of the art and future development.* **I., Obernberger.** 1, s.l. : *Biomass Bioenergy*, 1998, Vol. 14, págs. 33-56.
5. *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering.* **GW, Huber, S, Iborra y A, Corma.** s.l. : *Chem Rev*, 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/cr068360d>.
6. *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review.* **D, Mohan, CU, Pittman y PH, Steele.** s.l. : *Energy Fuels*, 2006, Vol. 20. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0502397>.
7. *Production of biofuels via the catalytic cracking of mixtures of crude vegetable oils and nonedible animal fats with vacuum gas oil.* **JA, Melero, y otros.** s.l. : *Energy Fuels*, 2010, págs. 707–17. <http://dx.doi.org/10.1021/ef900914e>.
8. *Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes.* **AA, Lappas, S, Bezergianni y IA, Vasalos.** 1, s.l. : *Catal Today*, 2009, Vol. 145, págs. 55-62.
9. *Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass.* **GW, Huber y A, Corma.** 38, s.l. : *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, Vol. 46, págs. 7184–201.
10. *Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis.* **F, Abnisa, y otros.** s.l. : *Energy Convers Manage*, 2013, Vol. 76, págs. 1073-82.
11. *Techno-economic analysis of biooil production process from palm empty fruit bunches.* **TX, Do, Y, Lim y H, Yeo.** s.l. : *Energy convers Manage*, 2014, Vol. 80, págs. 525-34.
12. *Application of biomass fast pyrolysis part I: pyrolysis characteristics and products.* **SI, Yang, MS, Wu y CY, Wu.** s.l. : *Energy*, 2014, Vol. 66, págs. 162-71.
13. *Life cycle assessment of electricity generation using fast pyrolysis bio-oil.* **J, Fan, y otros.** 2, s.l. : *Renew Energy*, 2011, Vol. 36, págs. 632-41.
14. *Performance and emission characteristics of biofuel in a small-scale gas turbine engine.* **Z, Habi, R, Parthasarathy y S, Gollahalli.** s.l. : *Applied Energy*, 2010.
15. *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid.* **A, Oasmaa, E, Kuoppala y Y, Solantausta.** 2, s.l. : *Energy Fuels*, 2003, Vol. 17, págs. 433-443.

16. *Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990*. **DC, Elliott, y otros.** 3, s.l. : Energy Fuels, 1991, Vol. 5, págs. 399-410.
17. *Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation*. **TV, Choudhary y CB, Phillips.** 1, s.l. : Appl Catal A, 2011, Vol. 397, págs. 1-12.
18. *Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (HDO) using non-sulfided Fe-Co/SiO₂ catalyst*. **S, Cheng, y otros.** s.l. : Energy Conversion and Management, 2017, Vol. 150, págs. 331-42.
19. *Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel*. **M, Ikura, M, Stanculescu y E, Hogan.** 3, s.l. : Biomass Bioenergy, 2003, Vol. 24, págs. 221-32.
20. *Application of biomass fast pyrolysis part II: The effects that bio-pyrolysis oil has on the performance of diesel engines*. **SI, Yang, y otros.** s.l. : Energy, 2014, Vol. 66, págs. 172-80.
21. *Engine performance using emulsified diesel fuel*. **A, Alahmer, y otros.** 8, 2010 : Energy conversion and management, Vol. 51, págs. 1708-13.
22. *Pyrolysis liquid combustion tests in an industrial boiler*. **A, Oasmaa, M, Kytö y K, Sipilä.** [ed.] Progress in thermochemical biomass conversion. Oxford : Blackwell Science, 2001, Vol. 2, págs. 1468-81.
23. *Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils*. **J, Lehto, y otros.** s.l. : VTT Publications, 2013, Vol. 87, pág. 79.
24. *What can we do with pyrolysis oils*. **E, Churin y B., Delmon.** London : Elsevier Applied Science, 1989, Pyrolysis and Gasification, págs. 326-333.
25. *Biomass to biooil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk*. **E, Putun.** 3, 2002, Energy Sources, Vol. 24, págs. 275-85.
26. *Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural Residues*. **A, Demirbas.** s.l. : J Anal Appl Pyrolysis, 2004, Vol. 72, págs. 243-248.
27. *Study of combustion process of biodiesel/gasoil mixture in a domestic heating boiler of 26.7 kW*. **González-González JF, Alkassir A, San José J, González J, Gómez-Landero A.** s.l. : Biomass Bioenergy, 2014, Vol. 60, págs. 178-88.
28. *Optimisation of ethanol fermentation of Jerusalem artichoke tuber juice using simple technology for a decentralised and sustainable ethanol production*. **J, Matías, y otros.** s.l. : Energy Sustain Dev, 2015, Vol. 25, págs. 34-9.
29. *Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase*. **M, Boucher, A, Chala y C, Roy.** 5, s.l. : Bioenergy, 2000, Vol. 19, págs. 337-50.

30. *Combustion of bio-oil in a gas turbine. Progress in thermochemical biomass conversion.* **R, Strenziok, U, Hansen y H, Künstner.** s.l. : Blackwell Science Ltd, 2001, págs. 1452-8.
31. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production.* **D, Chiamonti, y otros.** 1, s.l. : Biomass Bioenergy, 2003, Vol. 25, págs. 85-99.
32. *The formation of petrodiesel by the pyrolysis of fatty acid methyl esters over activated alumina. Progress in thermochemical biomass conversion.* **DGB, Boocock, SK, Konar y G, Glaser.** s.l. : Blackwell Science Ltd, 2001.
33. *The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications.* **B, Van de Beld, E, Holle y J, Florijn.** 2013, Applied Energy, Vol. 102, págs. 190-7.
34. *Bio-crude-oil/diesel oil emulsification: main achievements of the emulsification process and preliminary results of tests on diesel engine. Progress in thermochemical biomass conversion.* **P, Baglioni, y otros.** s.l. : Blackwell Science Ltd, 2001, págs. 1525-39.
35. *Aceite vegetal puro como combustible diesel? EERE, Centro de Información de.* [ed.] U. S. Department of Energy. 2010, Energy Efficiency & Renewable Energy.
36. *Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: an overview.* **K., Abu A. y G, Devaradjane.** 2003-01-0767, s.l. : SAE, 2003.
37. *Combustion characteristics of multi-component cedar bio-oil/kerosene droplet.* **MS, Wu y SI, Yang.** s.l. : Energy, 2016, Vol. 113, págs. 788-95.
38. *Hydrocarbon bio-oil production from pyrolysis bio-oil using non-sulfide Ni-Zn/Al₂O₃ catalyst.* **S, Cheng, y otros.** s.l. : Fuel Process Technol, 2017, Vol. 162, págs. 78-86.
39. *In-situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst.* **S, Cheng, y otros.** s.l. : J Energy Inst, 2017.
40. *Cadena de producción sustentable de bioqueroseno en la América Latina y el Caribe vinculada a los territorios rurales.* **OLADE.** 2012, Vol. 133.
41. **Mahinpey.** *Pyrolysis yield of cardoon and olive seed.* Calgary, Alberta : Calgary University.
42. *Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol.* **JM, Encinar, y otros.** 2, s.l. : Energy Fuels, 2002, Vol. 16, págs. 443-50.
43. *Steam gasification of Cynara Cardunculus L.: influence of variables.* **JM, Encinar, JF, González y J, González.** 1, s.l. : Fuel Process Technol, 2002, Vol. 75, págs. 27-43.
44. **Avilés, Rosario.** OACI. [En línea] 29 de Abril de 2019. <https://a21.com.mx/despagues-y-aterrizajes/2019/04/29/seguira-creciendo-el-transporte-aereo>.

45. **Group, ATAG Air Transport Action.** *Aviation Benefits Beyond Borders.* 2018.
46. **Agency, EASA European Aviation Safety.** *European Aviation Environmental Report.* 2016.
47. Science Direct. [En línea] 2017. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/environmental-pollution>.
48. [En línea] <https://www3.epa.gov/airquality/emissns.html>.
49. Real Academia de la Lengua Española. *RAE.* [En línea] <https://dle.rae.es/>.
50. Fundación CRANA. [En línea] http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion_3/monaxido-carbono.
51. **SENASA.** SENASA Servicios y Estudios para la Navegación Aérea y la Seguridad Aeronáutica. *OBSA Observatorio de la Sostenibilidad en Aviación.* [En línea] http://www.obsa.org/PaginasOBSA/Navegacion/AreasTrabajo_Inventarios_Resultados.aspx.
52. **P, Fernandez.** Contaminación por turbinas de aviación. [En línea] 2000. <http://files.pfernandezdiez.es/Turbinas/Gas/PDFs/09Tgas.pdf>.
53. **H, Benavides y G, León.** *Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático.* s.l. : Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2007.
54. *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático.* **Unidas, Naciones.**
55. *Avance de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero correspondientes al año 2018.* s.l. : Ministerio para la Transición Ecológica, 2018.
56. **ER, Hernández.** *El efecto invernadero.* 2010.
57. **IPCC, Grupo Intergubernamental de Expertos Sobre el Cambio Climático.** *Cambio Climático 2014, Informe de síntesis.* 2015. Suiza.
58. Las causas del cambio climático. [En línea] 2019. <https://climate.nasa.gov>.
59. NASA. [En línea] 2016. http://climate.nasa.gov/system/internal_resources/details/original/647_Global_Temperature_Data_File.txt.
60. **(ARPEL), Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural de América Latina y el Caribe.** *Manual de Biocombustibles.* 2009. ISBN13: 978-92-9248-121-6.
61. [En línea] <https://www.ecoticias.com/especial-renovables-2016/112629/panorama-biocombustibles-Espana>.

62. *Economic challenges for the future relevance of biofuels in transport in EU countries.* **A, Ajanovic y R, Haas.** s.l. : Elsevier, 2010, Energy, Vol. 35, págs. 3340-48.
63. **Ministerio de industria, turismo y comercio.** *Plan de Acción Nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 – 2020.* 2011.
64. **Comission, European.** *Expert group report: Alternative fuels could replace fossil fuels in Europe by 2050.* Bruselas : s.n., 2011. IP/11/61.
65. *Biofuels for Aviation.* **P, Deane.** s.l. : Insight_E, 2015, Rapid Response Energy Brief.
66. *Effects of biodiesel operation on light-duty tier 2 engine and emission control systems preprint.* **M, Tatur, y otros.** 1, s.l. : SAE Int J Fuels Lubr, 2009, Vol. 1, págs. 119-31.
67. *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass.* **V., Bridgwater A.** s.l. : Elsevier, 2003, Chemical Engineering Journal, Vol. 91, págs. 87-102.
68. *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils.* **X, Lang, y otros.** 1, s.l. : Bioresour Technol, 2001, Vol. 80, págs. 53-62.
69. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 2: tests in diesel engines.* **D, Chiamonti, y otros.** s.l. : Pergamon, 2003, Biomass and Bioenergy, Vol. 25, págs. 101-111.
70. *Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorisation.* **G, Guéhenneux, y otros.** s.l. : Elsevier, 2006, Fuel First, Vol. 84, págs. 733-799.
71. *Catalysis in thermal biomass conversion.* **AV, Bridgwater.** s.l. : Elsevier, 1994, Applied Catalysis A: General, Vol. 116, págs. 5-47.
72. *Low Temperature Gasification of Biomass Under Pressure.* **DC, Elliott y J, Sealock.** s.l. : Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, 1985, págs. 937-950.
73. *Energy production by means of gasification process of residuals sourced in Extremadura.* **J, Gañan, y otros.** 11, 2005, Renewable Energy, Vol. 30, págs. 1759-69.
74. **AI, Susmozas.** *Análisis de sistemas energéticos basados en gasificación de biomasa.* Móstoles : s.n., 2015.
75. *The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering.* Pisa : s.n., 2003.
76. *Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates.* **G, Huber, y otros.** 2005, Science, Vol. 308, págs. 1446-50.
77. *Biorefinery: Concepts, Current Status, and Development Trends.* **D, Xuan, y otros.** 2012, International Journal of Biomass & Renewables, Vol. 1, págs. 1-8.

78. *Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review*. **MF, Demirbas**. s.l. : Elsevier, 2009, Applied Energy, Vol. 86, págs. 151-61.
79. *Advanced jet fuels: JP-4 to JP-8 and beyond*. **Engineers, The American Society of Mechanical**. 1995. International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exposition.
80. Statista. [En línea] <https://www.statista.com/statistics/655057/fuel-consumption-of-airlines-worldwide/>.
81. *Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees*. **A, Garcia-Maraver, y otros**. 11, Osvord : Waste Manage, 2013, Vol. 33, págs. 2245-9.
82. **D, Lopez**. *Valoración de biomasa de origen vegetal mediante procesos térmicos y termoquímicos*. Ciudad Real : s.n., 2013. Tesis Doctoral.
83. *Cynara Cardunculus L.: a new fibre crop for pulp and paper production*. **J, Gominho, J, Fernández y H, Pereira**. 2001, Industrial Crops and Production, Vol. 13, págs. 1-10.
84. *The potential of Cynara cardunculus L. for seed oil production in a perennial cultivation system*. **M, Curt, G, Sánchez y J, Fernández**. 2002, Biomass & Bioenergy, Vol. 23, págs. 33-46.
85. *Obtención de pastas al sulfato a partir del cardo (Cynara cardunculus L.). Influencia del troceado sobre la calidad de las pastas*. **JC, Villar, P, Poveda y JL, Tagle**. 2, Madrid : s.n., 1999, Vol. 8.
86. Revista Almaceite. [En línea] 19 de Septiembre de 2019. <https://revistaalmaceite.com/2017/08/10/orujo-orujillo-y-hueso-de-aceituna-quieren-ganar-peso-en-el-mix-energetico-de-la-biomasa-en-espana/>.
87. **OPET**. *Organisations for the Promotion of Energy Technologies*. 2002.
88. *Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies*. **S, Ying, y otros**. 4, 2019, BMC Energy, Vol. 1.
89. **J, Pietrzyk**. *Use of microbial consortia for conversion of biomass pyrolysis liquids into value-added products*. Edinburgh : s.n., 2018.
90. Bioenergy conversion technologies. [En línea] <http://www.fao.org/3/t1804e06.htm>.
91. **JF, González**. *Pirólisis, gasificación y combustión de orujos de uva y aceituna*. 1993. Tesis Doctoral.
92. *An overview of fast pyrolysis of biomass*. **AV, Bridgwater, D, Meier y D, Radlein**. s.l. : Pergamon, 1999, Organic Geochemistry, Vol. 30, págs. 1479-93.

93. *Pyrolysis, a promising route for biomass utilization*. **C, Maschio, C, Koufopoulos y A, Lucchesi**. 3, s.l. : Elsevier, 1992, Bioresource Technology, Vol. 42, págs. 219-31.
94. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. **AV, Bridgwater**. s.l. : Elsevier, 2012, Biomass and Bioenergy, Vol. 38, págs. 68-94.
95. *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review*. **S, Wang, y otros**. s.l. : Elsevier, 2017, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 62, págs. 33-86.
96. **CA, Vargas**. *Estudio comparativo de la utilización de las tecnologías de gasificación downdraft y lecho fluido burbijeante para la generación de energía eléctrica en aplicaciones de baja potencia*. Valencia : s.n., 2012. Tesis Doctoral.
97. **A, Dahiya**. *Bioenergy: Biomass to Biofuels*. 2015.
98. *Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy*. **MR, Pérez-Samaniego, y otros**. 4, s.l. : Elsevier, 2008, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 12, págs. 1063-86.
99. *Preparation and properties of biodiesel from Cynara cardunculus L. oil*. **JM, Encinar, y otros**. 8, s.l. : Ind Eng Chem Res, 1999, Vol. 38, págs. 2927-31.
100. *Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species*. **V, Stamatov, D, Honnery y J, Soria**. s.l. : Renewable Energy, 2006, Vol. 31.
101. *Ultrasound assisted cleaner alternate emulsification method for oils and fats: Tallow emulsion - Fatliquor preparation for leather application*. **V, Sivakumar, y otros**. s.l. : Journal of Cleaner Production, 2012, Vol. 37, págs. 1-7.
102. *Uso del ultrasonido en procesos químicos*. **B, Kharisov y U, Ortíz**. s.l. : Ingenierías, 1999, Vol. 2.
103. *Degradación ultrasónica de contaminantes orgánicos*. **J, Arroyo y J, Flores**. 2, Lima : Rev. Per. Quím. Ing. Quím., 2001, Vol. 4, págs. 3-14.
104. *Hydrodeoxygenation of oxidized and hydrotreated bio-oils to hydrocarbons in fixed-bed continuous reactor*. **Y, Luo, y otros**. s.l. : BioResources, 2016, Vol. 11, págs. 4415-31.
105. *Upgrading of hydrothermal liquefaction biocrude from algae grown in municipal wastewater*. **Z, Wang, y otros**. s.l. : Fuel Process Technol, 2016, Vol. 142, págs. 147-56.
106. *Pyrolysis oil combustion in a horizontal box furnace with an externally mixed nozzle*. **FC, Lujaji, y otros**. 2016, Energy & Fuels, Vol. 30, págs. 4126-36.
107. *Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts*. **J, Wildschut, y otros**. s.l. : Ind Eng Chem Res, 2009, Vol. 48, págs. 10324-34.

108. *Catalytic post-treatment of the vapors from sewage sludge pyrolysis by means of γ -Al₂O₃: Effect on the liquid product properties.* **M, Azuara, y otros.** s.l. : Elsevier, 2015, Fuel Processing Technology, Vol. 130, págs. 252-62.
109. *Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity.* **VN, Bui, y otros.** s.l. : Appl Catal, 2011, Vol. 101, págs. 239-245.
110. *Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts.* **O, Şenol, y otros.** s.l. : J Mol Catal A: Chem, 2007, Vol. 277, págs. 107-12.
111. *Historical Developments in Hydroprocessing Bio-Oils.* **D, Elliot.** 3, s.l. : Energy & Fuels, 2007, Vol. 21.
112. *Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products.* **D, Elliott.** 3, s.l. : Environmental Progress & Sustainable Energy, 2009, Vol. 28, págs. 441-449.
113. *A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research.* **A, Zacher.** s.l. : Green Chemistry, 2014, Vol. 2.
114. **A, Ibarra.** *Valoración de bio-oil completo por craqueo catalítico en condiciones de la unidad FCC de refinería.* 2015.
115. **R, Valdivia.** El turborreactor y su funcionamiento. [En línea] 2015.
<http://www.monografias.com/trabajos105/mecanica-y-resistencia-materiales/mecanica-y-resistencia-materiales.shtml>.
116. *Conversion routes for production of biokerosene: status and assessment.* **U, Neuling y M, Kaltschmitt.** 2014, Biomass Conv. Bioref.
117. *Producción de biocombustibles a partir de microalgas.* **JC, Fdez-Linares, y otros.** 3, Sinaloa : s.n., 2012, Ra Ximhai, Vol. 8, págs. 101-15. ISSN: 1665-0441.
118. *Estudios de ACV de combustibles alternativos en aviación: caso del bioqueroseno obtenido por hidrotratamiento de aceite vegetal de camelina.* **D, Garraín, y otros.** Valencia : s.n., 2012. XVI Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos.
119. **Europapress.** Europapress. [En línea]
<https://www.europapress.es/turismo/transportes/aerolineas/noticia-iberia-repsol-realizan-primer-vuelo-espanol-biocombustible-20111003133635.html>.
120. **V, Yepes.** El motor diésel de cuatro tiempos. [En línea]
<https://victoryepes.blogs.upv.es/2013/06/23/el-motor-diesel-de-cuatro-tiempos/>.
121. Tallerdemecanica. [En línea] <https://www.tallerdemecanica.com/blog/19-correa-de-distribucion>.

122. **S, Jones y C, Peterson.** *Using unmodified vegetable oils as a diesel fuel extender.* Idaho : s.n.
123. **H, Nanjundaswamy y M, Tatur.** *Light-duty diesel engine-impact of fuel properties on emissions and performance.* s.l. : Diesel Engine Development, FEV Inc.
http://www.fev.com/fileadmin/user_upload/Media/TechnicalPublications/Diesel_Systems/ImpactofFuelPropertiesonEmissionsandPerformance.pdf.
124. *Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol.* **A, Demirbas.** 2002, *Energy Conversion and Management*, Vol. 43, págs. 2349–56.
125. *Performance characteristics of a diesel engine with deccan hemp oil.* **OD, Hebbal, K, Vijayakumar y K, Rajagopal.** 2006, *Fuel*, Vol. 85, págs. 2187–94.
126. **T, Krawezy.** *Biodiesel—alternative fuel makes in roads but hurdles remain.* 1996.
127. *Diesel fuel from vegetable oil; status and opportunities.* **EG, Shay.** 1993, *Biomass and bioenergy*, Vol. 4, págs. 227-42.
128. *Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural engine.* **AK, Agarwal y K, Rajamanoharan.** 2009, *Applied Energy*, Vol. 86, págs. 106-12.
129. **G, Vaïtilingom.** *Huiles végétales—biocombustible diesel. Influence de la nature des huiles et en particulier de leur composition en acides gras sur la qualité-carburant.* Orleans : Université d’Orleans, 1992.
130. *Biodiesel as an alternative fuel for diesel engines—a review.* **A, Murugesan, y otros.** 2008, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
131. *Optimization of the combustion of blends of domestic fuel oil and cottonseed oil in non-modified domestic boiler.* **T, Daho, G, Vaitilingom y O, Sanogo.** 2009, *Fuel*, Vol. 88, págs. 1261-8.
132. *Performance and emissions characteristics of Jatropha oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine.* **D, Agarwal y AK, Agarwal.** 2007, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 27, págs. 1314–2323.
133. *Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines state of the art: Literature review.* **SS, Sidibé, y otros.** 2010, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, págs. 2748-59.
134. *Biodiesel fuel obtained from sunflower oil as an alternative fuel for diesel engines.* **C, Ilkilic y C, Öner.** 3, 2017, *The Online Journal of Science and Technology*, Vol. 7.
135. *Application of waste biomass pyrolysis oil in a direct injection diesel engine: sor a small scale non-grid electrification.* **S, Lee, y otros.** 2015, *Journal of Energy and Power Engineering*, Vol. 9, págs. 929-43.

136. *The use of biomass derived from pyrolysis liquids in power generation: engines and turbines.* **D, Chiaramonti, y otros.** Publication No. 561.
137. *Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives. Influence of variables.* **JM, Encinar, y otros.** 1998, Fuel Processing Technology, Vol. 55, págs. 219-233.
138. *Utilization of waste polyethylene pyrolysis oil as partial substitute for diesel fuel in a DI diesel engine.* **M, Syamsiro, y otros.** 2019, International Journal of Smart Grid and Clean Energy, Vol. 8, págs. 38-47.
139. *Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil.* **I, Kalargaris, G, Tian y S, Gu.** 2017, Fuel Processing Technology, Vol. 157, págs. 108-15.
140. *Review of diesel engine emission under waste plastic fuel.* **C, Shekhar Singh, R, Kumar Rai y N, Tyagi.** 3, 2018, International Journal of Engineering and Techniques, Vol. 4.
141. **Secretary, The White House - Office of the Press.** FACT SHEET: U.S. Reports its 2025 Emissions Target to the UNFCCC. [En línea] 2017. <https://www.whitehouse.gov/the-press-office/2015/03/31/fact-sheet-us-reports-its-2025-emissions-target-unfccc>.
142. **Commission, European.** 2030 climate & energy framework. [En línea] 2018. http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030/index_en.htm.
143. **Agency, EPA United States Environmental Protection.** Source of Greenhouse Gas Emissions. [En línea] 2018. <https://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/sources/transportation.html>.
144. **K, Götz, y otros.** *Exhaust gas emissions and engine oil interactions from a new biobased fuel named Diesel R33.* s.l. : SAE, 2016. 2016-01-2256.
145. **KD, Redfern.** *Utilization of pyrolysis oil in industrial scale boilers.* 2013. Tesis Doctoral.
146. **F, García Bastante.** *Reseña histórica sobre los explosivos.* ETSI Minas de Vigo. Vigo : s.n.
147. *Experimental measurements of ANFO explosives.* **L, Figuli, y otros.** 2016. Explosive ordnance disposal centre of excellence.
148. [En línea] 2019. http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2008_Esplosivi/ANFO.html.
149. **Wikipedia, Colaboradores de.** ANFO. [En línea] Wikipedia, 2018. <https://es.wikipedia.org/wiki/ANFO>.
150. —. ANFO. [En línea] Wikipedia. <https://www.wikizero.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3cvaW5kZXgucGhwP3RpdGxIPVNwZWNPYWw6Q2l0ZVRoaXNQNXYwdlJnBhZ2U9QU5GTyZpZD05MTI0MDIzNzc>.

151. *Study of non-conventional fuels for explosives mixes*. **S, Assis, V, Costa y H, Mota**. [ed.] R. Esc. Minas. Ouro Preto : s.n., 2014. Vol. 67, págs. 297-302. 3.
152. **TC, Ruhe y TS, Bajpayee**. *Thermal stability of ANFO made with recycled oil*.
153. *Fixed-bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. Product yields and compositions*. **JM, Encinar, JF, González y J, González**. 3, s.l. : Fuel Process Technol, 2000, Vol. 68, págs. 209-22.
154. *Bio-oil production from sub- and supercritical water liquefaction of microalgae Dunaliella tertiolecta and related properties*. **S, Zou, y otros**. s.l. : Energy & Environmental Science, 2010, Vol. 8.
155. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. **S, Brunauer, P, Emmett y E, Teller**. 1938, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, págs. 309-19.
156. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. **KSW, Sing, y otros**. 1985, Pure applied chemistry, Vol. 57, págs. 603-19.
157. *A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons*. **F, Rodríguez-Reinoso, y otros**. 1987, Journal of Physical Chemistry, Vol. 91, págs. 515-20.
158. **MM, Dubinin**. *Chemistry and Physics of Carbon*. [ed.] Marcel Dekker. New York : P. L. Walker, 1986.
159. **SG, Gregg y KSW, Sing**. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. 1992.
160. *Production of bio-crude from forestry waste by hydroliquefaction in sub-/super-critical methanol*. **Y, Yang, A, Gilbert y CC, Xu**. s.l. : AIChE J, 2009, Vol. 55, págs. 807-19.
161. **MA, Martín Lara**. *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. 2008. Tesis Doctoral.
162. **L, Del Pilar**. *Eliminación de microcontaminantes orgánicos presentes en aguas residuales urbanas mediante combinación de procesos de depuración biológica y oxidación química*. Almería : s.n., 2013. Tesis Doctoral.
163. *Analysis of bio-oil, biogas, and biochar from pressurized pyrolysis of wheat straw using a tubular reactor*. **N, Mahinpey, y otros**. 5, s.l. : Energy & Fuels, 2009, Vol. 23, págs. 2736-42.
164. Autofacil. www.autofacil.es. [En línea] 2016.
http://www.autofacil.es/elementosWeb/gestionCajas/AUF/Image/turbocompresor_1.jpeg.
165. **JB, Heywood**. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. Automotive technology series. s.l. : McGraw Hill International Edition, 1988.
166. VW Texas. [En línea] 2017. http://www.vwtexas.com/vw_engines/tdi.asp.

167. **JB, Heywood.** *Internal combustion engine fundamentals*. 5. s.l. : McGraw Hill International Editions, 1988. págs. 491-566.
168. *Detonation properties of mixtures of ammonium nitrate based fertilizers and fuels.* **D, Buczkowski.** 2, 2011, Central European Journal of Energetic Materials, Vol. 8, págs. 99-106. ISSN 1733-7178.
169. **Wikipedia, Colaboradores.** 5.56×45mm NATO. [En línea] 2019.
https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=5.56%C3%9745mm_NATO&oldid=914157616.
170. *Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste.* **JM, Encinar, y otros.** 1, s.l. : J Anal Appl Pyrol, 2009, Vol. 85, págs. 197-203.
171. *Jerusalem artichoke pyrolysis: energetic evaluation.* **JM, Encinar, y otros.** 1, s.l. : J Anal Appl Pyrol, 2009, Vol. 85, págs. 294-300.
172. *Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake.* **Z, Shuping, y otros.** 12, s.l. : Energy, 2010, Vol. 35, págs. 5406-11.
173. *High energy density bio-oil via slow pyrolysis of *Jatropha curcas* shells.* **P, Das, y otros.** 7, s.l. : Energy Fuels, 2015, Vol. 29, págs. 4311-20.
174. *Bio-oil from sawdust: pyrolysis of sawdust in a fixedbed system.* **E, Salehi, J, Abedi y T, Harding.** 7, s.l. : Energy Fuels, 2009, Vol. 23, págs. 3767-72.
175. *Two-step pyrolysis of safflower oil cake.* **G, Duman, y otros.** s.l. : J Anal Appl Pyrol, 2013, Vol. 103, págs. 352-61.
176. *Combustion fundamentals of pyrolysis oil based fuels.* **R, Calabria, F, Chiariello y P, Massoli.** 413-20, Nápoles : Elsevier, 2007, Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 31.
177. **S, Brunauer, y otros.** 1723, 1940, Journal of American Chemical Society, Vol. 62.
178. **[Bosch, R. y 2006].** *Diesel-Engine Management*. 4th Edition. s.l. : Wiley, 2006. ISBN: 978-0-470-02689-2.
179. *Impact of fuel properties on light-duty engine performance and emissions.* **E, Koehler, y otros.** s.l. : Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER), 2008.
180. *The effects of the engine design and operation parameters on the performance of an Atkinson engine considering heat-transfer, friction, combustion efficiency and variable specific-heat.* **J, Zhao, Y, Li y F, Xu.** s.l. : Energy Convers Manage, 2017, Vol. 151, págs. 11-22.
181. *Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study.* **JF, González, y otros.** 1, s.l. : J Anal Appl Pyrol, 2003, Vol. 67, págs. 165-90.
182. **H, Robert.** *Diesel-engine management*. s.l. : Robert Bosch GmbH, 2005.

183. **M, Arias-Paz.** *Manual de automóviles Arias-Paz.* 54 edición. s.l. : Dossat 2000, 2001. ISBN 84-95312-72-67.
184. **Gil, Hermógenes.** *Técnicas de sobrealimentación.* s.l. : CEAC, 2002. ISBN 84-329-1573-4.
185. **E, Davis y DP, Davis.** *Supercharging, Turbocharging And Nitrous Oxide Performance Handbook.* s.l. : Motorbooks International, 2001. ISBN 0760308373.
186. **Bell, Corky.** *Maximum Boost.* s.l. : Bentley Pub, 1997. ISBN-10: 0837601606 ; ISBN-13: 9780837601601.
187. *Hydrogenation of Bio-oil for Chemicals and Fuels Production.* **D, Elliot.** 2006.
188. *Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: an analytical Py-GC/MS study.* **Q, Lu, y otros.** s.l. : Energies, 2010, Vol. 3, págs. 1805-20.
189. Media.Seat. [En línea] <http://media.seat.com/esp/bol2/carpeta/>.
190. Xouba. [En línea] <http://www.xouba.com/coia/seccion.asp?seccion=100>.
191. Babiloneca. [En línea] <http://www.babiloneca.com/motoresDI.html>.
192. Users Vnet. [En línea] <http://users.vnet.net/w123d/w123d/articles/future.htm>.
193. Dooyoo. [En línea] <http://www.dooyoo.es/dooyoomag/dooyoomag7/articulo.html>.
194. Audi news. [En línea] <http://www.audinews.info/engines/>.
195. Vag boy. [En línea] <http://vagboy.online.fr/>.
196. Audi world. [En línea] <http://www.audiworld.com/news/00/newa4/content6.shtml>.
197. Wanadoo. [En línea] <http://perso.wanadoo.fr/fbicocchi/turbo1.htm>.
198. Auto city. [En línea] <http://www.autocity.com/documentos-tecnicos/index.html?cat=3&codigoDoc=170>.
199. Audi world. [En línea] <http://www.audiworld.com/news/00/120100/content.shtml>.
200. Audi world. [En línea] http://www.audiworld.com/news/99/tdi/a4_tdi.shtml.
201. Audi world. [En línea] <http://www.audiworld.com/search/index.html>.
202. Users Vnet. [En línea] <http://users.vnet.net/w123d/w123d/articles/emissions.htm>.
203. Stealth TDI. [En línea] <http://www.stealthtdi.com/Reviews.html>.
204. SP VMS. [En línea] <http://www.sp-vms.com/vmsen/auto/mahle/mne99-1/e99-1-4r.htm>.

205. Beetle Buzz. [En línea] <http://www.beetlebuzz.com/fsept.html>.
206. Media.Seat. [En línea] <http://media.seat.com/en/leoncupraxis/ingles/tdi150/>.
207. TDI club. [En línea] <http://www.tdiclub.com/TDIFAQ/>.
208. Turbomaster. [En línea] <http://www.turbomaster.com/>.
209. Red Técnica Automotriz. [En línea]
<http://www.redtecnicautomotriz.com/Recorrido/Articulos/Junio01.asp>.
210. Dynamotive. [En línea] www.dynamotive.com.
211. **Patton, Michael**. Timing the diesel. [En línea]
212. **Alami, Saloua Ben Driss**. *Aprovechamiento de hueso de aceituna biosorción de iones metálicos*.
213. Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. [En línea] www.minetur.gob.es.
214. Econoticias. [En línea] www.econoticias.com.
215. **Biopact**. *A quick look at fourth generation biofuels*. 2007.
216. *Effect of woody biomass components on air-steam gasification*. **T, Hanaoka, y otros**. 1, s.l. : Elsevier, 2005, Biomass and Bioenergy, Vol. 28, págs. 69-76.
217. *Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor*. **K, Tomishige, M, Asadullah y K, Kunimori**. 4, s.l. : Elsevier, 2004, Catalysis Today, Vol. 89, págs. 389-403.
218. *Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature*. **JM, Encinar, y otros**. 1996, Biomass and Bioenergy, Vol. 11, págs. 397-409.
219. *Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues*. **EncinarJM, y otros**. 1997, J. Chem. Technol. Biotechnol, Vol. 70, págs. 400-410.
220. *Catalyzed pyrolysis of grape and olive bagasse. Influence of catalyst type and chemical treatment*. **JM, Encinar, y otros**. 1997, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, págs. 4176-4183.
221. *Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study*. **JF, González, y otros**. 2001, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vols. 58-59, págs. 667-683.
222. *Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions*. **JF, González, y otros**. 9, 2005, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, págs. 3003-3012.

223. *Determination of the energy potential of gases produced in the pyrolysis processes of the vegetal carbon manufacture industry.* **J, Gañán, y otros.** 2006, *Bioresource Technology*, Vol. 97, págs. 711-720.
224. *Pyrolysis of synthetic polymers and plastic waste. Kinetic study.* **ProcesTechnol., J.M. Encinar and J.F. González.** 7, s.l. : Elsevier, 2008, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, págs. 678-686.
225. *Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste.* **JM, Encinar, y otros.** 12, 2008, *Fuel Process Technol*, Vol. 89, págs. 1448-1455.
226. *Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons.* **JF, González, y otros.** 2009, *J. Analytical of Applied Pyrolysis*, Vol. 85, págs. 134-141.
227. *Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass.* **S, Román, y otros.** 2012, *Fuel Processing Technology*, Vol. 103, págs. 78-83.
228. *Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes.* **S, Román, y otros.** s.l. : Elsevier, 2013, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 165, págs. 127-33.
229. *Fowler's approximation for the surface tension and the surface energy of Lennar-Jones fluids revisited.* **A, Mulero, CA, Galán y F, Cuadros.** 2003, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, págs. 2285-2300.
230. *The slow varying density approximation for the surface tensión and surface energy of Lennard-Jones fluids revisited.* **A, Mulero, CA, Galán y F, Cuadros.** 2003, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, págs. 8291-8302.
231. *Calculation of the surface tension and the surface energy of Lennard-Jones fluids from the radial distribution function in the liquid phase.* **CA, Galán, A, Mulero y F, Cuadros.** 2005, *Molecular Physics*, Vol. 103, págs. 527-535.
232. Apuntes asignatura motores, Ing. Téc. Aeronáutica especialidad Motores, Universidad de León.
233. *Oil and paper pulp from Cynara cardunculus: preliminary results.* **B, Benjelloun-Mlayah, S, De Lopez y M, Delmas.** 1997, *Industrial Crops and Products*, Vol. 6, págs. 233-6.
234. *Anatomical characterisation and variability of the thistle Cynara cardunculus in view of pulping potencial.* **T, Quilho, J, Gominho y H, Pereira.** 2004, *LAWA Journal*, Vol. 25, págs. 217-30.
235. *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review.* **D, Meier y O, Faix.** 1, 1999, *Bioresource Technology*, Vol. 68, págs. 71-77.

236. **J, Bernaola, J, Castilla y J, Herrera.** *Perforación y voladura de rocas en minería.* Madrid : s.n., 2013.
237. **W, Powell.** *The anarchist cookbook.* New York : Barricade books Inc., 1989.
238. *Influence of the initiation energy on the velocity of detonation of ANFO explosive.* **V, Bohanek, M, Dobrilovic y V, Skrlec.** 4, Zagreb : s.n., 2013, Central European Journal of Energetic Materials, Vol. 10, págs. 555-68. ISSN 1733-7178.
239. **C, Hurley.** *Development of ammonium nitrate based explosives to optimize explosive properties and explosive welding parameters used during explosion cladding.* Tesis doctoral.
240. Marca. [En línea] 2017.
http://marca.recoletos.es/marca_motor/pruebas/dicembre01/peugeot307vwgolf/diferenciaste_cnicas.html.
241. Mi coche. [En línea] 2017.
<http://www.micoche.com/cochenuevo/carnet/MODELOS/vw/Golf/index.htm>.
242. Mi coche. [En línea] 2017.
<http://www.micoche.com/cochenuevo/carnet/MODELOS/vw/Golf-noticias.htm>.
243. Stealth TDI. [En línea] 2017. <http://www.stealthtdi.com/VWDieselHistory.html>.
244. VW industrial. [En línea] 2017. http://www.vw-industrial.com/eng/produkt/prod_index.html.
245. VWvortex. [En línea] 2017. http://www.vwvortex.com/news/09_00/09_19/index.shtml.
246. **Davis, William C.** *High explosives.* s.l. : Los Alamos Science.
247. **S, Fordham.** *High explosives and propellants.* s.l. : Pergamon Press Ltd., 1980.
248. *Improvised munitions from ammonium nitrate.* El Dorado : Desert Publications, 1980. ISBN 0-87947-218-9.
249. *Influence of explosive charge temperature on the velocity of detonation of ANFO explosive.* **M, Dobrilovic, V, Bohanek y S, Zganec.** 2, 2014, Central European Journal of Energetic Materials, Vol. 11, págs. 191-7. ISSN 1733-7178.
250. **C, Soares.** *Gas Turbine Fuel Systems and Fuels.* s.l. : ScienceDirect, 2015. págs. 317-411. Chapter 7.
251. *Pirólisis de materia orgánica residual para la obtención de combustibles líquidos.* **I, Fonts, y otros.** Vigo : s.n., 2015. III Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad 2015. ISBN 978-84-944537-0-0.

252. *Calculation of the surface tension and the surface energy of Lennard-Jones fluids from the radial distribution function in the interface zone.* **CA, Galán, A, Mulero y F, Cuadros.** 2006, *Molecular Physics*, Vol. 104, págs. 2457-64.

253. *Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocelulosic biomass.* **J, Lehto, y otros.** 2014, *Applied Energy*, Vol. 116, págs. 178-90.

8 Índice de tablas

Tabla 2.1. Composición química de <i>Cynara cardunculus</i> L ⁽⁸⁵⁾	26
Tabla 2.2. Comparación del contenido del orujillo con el resto de residuos sólidos del olivar ⁽⁸⁷⁾	27
Tabla 2.3. Energía, combustibles y productos químicos obtenidos en un proceso convencional de pirólisis.....	29
Tabla 2.4. Porcentaje de algunos constituyentes en varios tipos de biomasa ⁽⁹⁵⁾	31
Tabla 2.5. Características físicas de aceites vegetales comparadas con el gasóleo ⁽¹³³⁾	56
Tabla 4.1. Rendimiento de las fracciones obtenidas en la pirólisis de cardo y orujillo de aceituna	105
Tabla 4.2: Análisis elemental y poder calorífico del bioaceite de cardo	105
Tabla 4.3. Caracterización del bioaceite de cardo.....	106
Tabla 4.4. Tiempos de retención y áreas de pico de los compuestos del aceite 1	108
Tabla 4.5. Tiempos de retención y áreas de pico de los compuestos del aceite 2	113
Tabla 4.6. Tiempos de retención y áreas de pico de los compuestos de la fase acuosa.....	114
Tabla 4.7. Porcentaje de área de los principales compuestos detectados de las tres muestras y PCS.....	115
Tabla 4.8: Análisis elemental y poder calorífico del bioaceite de orujillo de aceituna	117
Tabla 4.9. Características aceite de orujillo de aceituna	117
Tabla 4.10. Detalles emulsificación y cantidad de residuo viscoso resultantes.....	118
Tabla 4.11. Características texturales del catalizador	119
Tabla 4.12. Resultados del análisis EDAX del catalizador.....	121
Tabla 4.13. Compuestos del bioaceite crudo de orujillo de aceituna (> 1 %)	123
Tabla 4.14. Compuestos del bioaceite de orujillo de aceituna hidrodeshoxigenado (> 1 %)	124
Tabla 4.15. Composición química por grupos funcionales de bioaceite crudo e hidrodeshoxigenado.....	125
Tabla 4.16. Mezclas de biocombustible – queroseno, preparadas para la prueba con el motor.....	126
Tabla 4.17. Propiedades de las diferentes mezclas con porcentajes variables de bioaceite.....	126
Tabla 4.18. Resultados pruebas bioaceite extraído de cardo en motor a reacción, realizadas a 20 °C y 1015 mbar atmosféricos	127
Tabla 4.19. Resultados pruebas bioaceite emulsificado en motor a reacción, pruebas realizadas en condiciones atmosféricas de 6 °C y 908 mbar.....	129
Tabla 4.20. Resultados pruebas bioaceite hidrodeshoxigenado en motor a reacción, pruebas realizadas en condiciones atmosféricas de 7 °C y 918 mbar.....	130
Tabla 4.21. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con electrónica ajustada a medida	132
Tabla 4.22. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con diferentes mezclas de bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado	136
Tabla 4.23. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con diferentes mezclas de bioaceite de orujillo de aceituna emulsificado	138

9 Índice de figuras

Figura 2.1. Índice de emisión HC. Fuente SENASA ⁽⁵¹⁾	12
Figura 2.2. Emisiones 2018 por gases ⁽⁵⁵⁾	13
Figura 2.3. Emisiones por sectores durante el año 2018 ⁽⁵⁵⁾	13
Figura 2.4. Efectos sobre la atmósfera de las emisiones ⁽⁵¹⁾	14
Figura 2.5. Comparación del incremento en la temperatura superficial global y la energía del Sol recibida por la Tierra ⁽⁵⁸⁾	15
Figura 2.6. Promedio global del cambio del nivel del mar ⁽⁵⁷⁾	15
Figura 2.7. Horizonte de las políticas Europeas (verde) y Globales (azul) hasta el año 2050 ⁽⁶⁵⁾ ...	19
Figura 2.8. Consumo de queroseno de aviación hasta el año 2019 ⁽⁸⁰⁾	23
Figura 2.9. Fotografía de <i>Cynara cardunculus</i> L.	25
Figura 2.10. Celobiosa, formada por dos monosacáridos	32
Figura 2.11. Hemicelulosa	32
Figura 2.12. Estructura molecular de la celulosa y de los productos de su pirólisis ⁽⁹⁶⁾	33
Figura 2.13. Reacciones producidas en la pirólisis de la celulosa	34
Figura 2.14. Diagrama ternario CHO. Fuente: Solar Energy Resear Institute, 1988.....	37
Figura 2.15. Ejemplos de estrategias de reactores pirolíticos ⁽⁹⁸⁾	39
Figura 2.16. Comparativa porcentaje de emulsificación con (B, D) y sin aplicación de ultrasonidos (A, C) ⁽¹⁰¹⁾	41
Figura 2.17. Aplicación de la Tercera Ley de Newton	43
Figura 2.18. Esquematización de un turborreactor ⁽¹¹⁵⁾	45
Figura 2.19. Ciclo Brayton producido por un turborreactor ⁽¹¹⁵⁾	47
Figura 2.20. Comparación de las gráficas P-V y T-S del ciclo Brayton ⁽¹¹⁵⁾	48
Figura 2.21. Ciclos Presión-Volumen teórico y práctico del ciclo de Brayton	48
Figura 2.22. Diagrama teórico del ciclo Diesel ⁽¹²⁰⁾	53
Figura 2.23. Fases del motor de ciclo Diesel ⁽¹²¹⁾	53
Figura 2.24. Explosivo tipo ANFO ⁽¹⁴⁹⁾	60
Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental para la pirólisis.....	65
Figura 3.2. Horno abierto (izda) y cerrado (dcha)	66
Figura 3.3. Controlador PID de temperatura del horno	66
Figura 3.4. Botella de nitrógeno	67
Figura 3.5. Primer condensador	67
Figura 3.6. Condensadores	68
Figura 3.7. Cestilla con muestra de cardo	68
Figura 3.8. Procedimiento experimental de la extracción con disolventes orgánicos.....	70
Figura 3.9. Eliminación en rotavapor de los disolventes orgánicos empleados en la extracción del bioaceite	71
Figura 3.10. Planta de gasificación de Movial S. A.	72

Figura 3.11. Emulsionante químico Solquim-Tar.....	73
Figura 3.12. Máquina de ultrasonidos 600 W y 40 Hz.....	74
Figura 3.13. Proceso de emulsificación por ultrasonidos.....	74
Figura 3.14. Fracción pesada no miscible.....	75
Figura 3.15. Detalle garrafa tras emulsificación por ultrasonidos	75
Figura 3.16. Separación de la fracción viscosa restante tras emulsificación	76
Figura 3.17. Reactor autoclave.....	78
Figura 3.18. Equipo Bruker 456-GC Scion TQ con detector de triple cuadrupolo.....	80
Figura 3.19. Mapa del compresor del turbo utilizado	83
Figura 3.20. Esquema de un turbo de automoción ⁽¹⁶⁴⁾	83
Figura 3.21. Detalle zonas cámara de combustión	84
Figura 3.22. Detalle del alojamiento del inyector en la cámara de combustión durante su fabricación	85
Figura 3.23. Situación de la cámara de combustión del motor experimental	85
Figura 3.24. Esquema del sistema de encendido del motor	86
Figura 3.25. Comprobación del sistema de encendido de chispa continua.....	86
Figura 3.26. Esquema del sistema de combustible	87
Figura 3.27. Detalle bomba y filtro de aspiración del sistema de alimentación de combustible .	88
Figura 3.28. Esquema del sistema de lubricación	89
Figura 3.29. Conjunto filtro de aceite y sonda de presión	89
Figura 3.30. Sonda de temperatura de los gases de escape después de realizar las pruebas de funcionamiento del motor	91
Figura 3.31. Conjunto del motor experimental.....	91
Figura 3.32. Turbina durante el funcionamiento del motor	92
Figura 3.33. Sistemas de medición de los parámetros de funcionamiento del motor	92
Figura 3.34. Motor diésel inyector-bomba utilizado para las pruebas ⁽¹⁶⁶⁾	94
Figura 3.35. Vista en 3D del mapa de solicitud del conductor.....	96
Figura 3.36. Vista en 3D del mapa limitador de par.....	96
Figura 3.37. Vista en 3D del mapa limitador de humos	97
Figura 3.38. Vista 3D del mapa de duración de inyección	97
Figura 3.39. Mapa limitador de humos original	98
Figura 3.40. Mapa limitador de humos ajustado	99
Figura 3.41. Estufa de queroseno Kero SER 300 de 3000W	99
Figura 3.42. Funcionamiento de la estufa con queroseno y bioaceite	100
Figura 3.43. Proceso de mezclado de nitrato amónico con bioaceite para producir bio-ANFO.	100
Figura 3.44. Restos no detonados de bio-ANFO.....	101
Figura 3.45. Cartucho OTAN 5.56 mm ⁽¹⁶⁹⁾	102
Figura 3.46. Llenado de la cápsula explosiva con bio-ANFO	103
Figura 3.47. Dispositivo explosivo finalizado.....	103
Figura 3.48. Dispositivo para la toma de datos de las explosiones.....	104
Figura 4.1. Cromatogramas de la muestra 1 (aceite 1)	107
Figura 4.2. Cromatogramas de la muestra 2 (aceite 2)	112

Figura 4.3. Cromatogramas de la muestra 3 (fase acuosa)	114
Figura 4.4. Isotherma de adsorción de N ₂ a 77 K del catalizador preparado	119
Figura 4.5. Análisis con electrones retrodispersados del catalizador	120
Figura 4.6. Micrografías de MEB del catalizador	121
Figura 4.7. Micrografía MEB de precursor de Fe.....	122
Figura 4.8. Micrografía MEB de precursor de Co	122
Figura 4.9. Comparativa compuestos encontrados en alquitrán tratado y sin tratar.....	125
Figura 4.10. Detalle turbina sin residuos carbonosos	128
Figura 4.11. Bujía color café indicando una correcta combustión.....	128
Figura 4.12. Filtro de baja presión de la toma de bomba de combustible con restos de aceite	129
Figura 4.13. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero sin ajustar la electrónica.....	131
Figura 4.14. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con electrónica ajustada a medida	131
Figura 4.15. Registro de presión de turbocompresor y consumo de aire con electrónica original	133
Figura 4.16. Registro de presión de turbocompresor y consumo de aire con electrónica ajustada	133
Figura 4.17. Compensación electrónica automática para mantener estable el ralentí dentro de parámetros	134
Figura 4.18. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con bioaceite emulsificado al 15%	135
Figura 4.19. Comparativa rendimiento en motor diésel ligero con bioaceite emulsificado al 30%	135
Figura 4.20. Comparativa rendimiento en motor diésel con bioaceite hidrodeshidrogenado al 15%	137
Figura 4.21. Comparativa rendimiento en motor diésel con bioaceite hidrodeshidrogenado al 30%	137
Figura 4.22. Detalle desmontaje quemador 1/2	139
Figura 4.23. Detalle desmontaje quemador 2/2	139