

# MEMORIA

---

---



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Actualmente, muchas de las políticas medioambientales llevadas a cabo en la Unión Europea están centradas en promocionar el uso de los biocombustibles. Los combustibles fósiles utilizados hasta el momento han ido repercutiendo de manera negativa en el medio ambiente, contribuyendo al calentamiento global del planeta. Para intentar frenar dicho fenómeno y reducir el impacto ambiental, los controles sobre las cantidades de gases emitidas en procesos de combustión son cada vez más exhaustivos. Es entonces cuando toman importancia estos biocombustibles.

El biodiésel es un combustible renovable obtenido a partir de triglicéridos mediante el proceso de transesterificación de los mismos, aportando al biodiésel resultante propiedades similares a las del diésel convencional. Sin embargo, no todo son ventajas. Una de las mayores restricciones relacionadas con el uso y comercialización del biodiésel es su baja estabilidad a la oxidación y su comportamiento a bajas temperaturas, ya que, normalmente, presentan temperaturas de congelación bastante superiores a las del diésel de petróleo. Esto es especialmente relevante, cuando se pretende producir biodiésel de segunda generación a partir de materiales residuales, como aceites usados o grasas animales. Es por eso que los productores se ven obligados a añadir aditivos al biodiésel, que permitan cumplir con la normativa y con estos parámetros de calidad. Ambos parámetros vienen recogidos en la norma UNE-EN 14214.

Los aditivos que se comercializan son mayoritariamente de origen sintético y muy costosos. Por ello, se plantea la búsqueda de nuevos aditivos producidos a partir de materiales de bajo coste que mejoren dichas propiedades.

En este contexto, uno de los materiales que resulta de gran interés como materia prima es la lignina, así como los residuos que la contienen, como puede ser el bio-oil y lejías negras, entre otros. Estos materiales contienen compuestos fenólicos que se conoce que actúan como buenos inhibidores de la oxidación[1, 2]. Por otro lado, la glicerina también resulta de gran interés, debido a que es el principal subproducto del biodiésel. Según diversas fuentes bibliográficas[3, 4], es posible sintetizar a

partir de ellos distintos compuestos acetilados que mejoran el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas.

Así, el objetivo principal de este proyecto es estudiar la posibilidad de obtener dos tipos de aditivos diferentes, a partir de lignina y glicerina. Se pretende, además, evaluar el posible uso de dichos aditivos para la mejora de la estabilidad a la oxidación así como la mejora del punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), respectivamente. Para ello, se plantean estos objetivos concretos:

**1. *Producción de los distintos aditivos.***

Se propone la obtención de aditivos a partir de lignina y residuos que la contienen, así como de glicerina, comercial y obtenida tras la producción de biodiésel, mediante tratamientos térmicos en distintas condiciones (medio ácido o básico, diferentes disolventes y reactivos) en un reactor discontinuo.

**2. *Estudio de la incorporación al biodiésel de los aditivos producidos a partir de lignina y residuos de base lignínica.***

Se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades más relevantes como son la estabilidad a la oxidación, POFF y viscosidad cinemática, para analizar la posible mejora tras añadir al biodiésel distintas cantidades de los aditivos obtenidos.

**3. *Estudio de la incorporación del aditivo a partir de glicerina al biodiésel.***

Al igual que en el objetivo anterior, se ha realizado el estudio de la estabilidad a la oxidación, POFF y viscosidad cinemática para las muestras de biodiésel aditivadas con distintos porcentajes de los compuestos obtenidos.

**4. *Estudio de aditivo doble de biodiésel.***

Con el fin de evaluar un aditivo mixto que sea capaz de mejorar la estabilidad a la oxidación al mismo tiempo que el punto de obstrucción de filtro en frío, se va a estudiar el efecto de dicho aditivo (mezcla de uno derivado de la lignina y otro derivado de la glicerina, conocidas las mejoras que proporcionan en la estabilidad a la oxidación y en el POFF, respectivamente) para comprobar el comportamiento conjunto de dichas propiedades.

**5. *Ánalysis cromatográficos de las muestras.***

Se ha determinado la composición cualitativa y semicuantitativa de los aditivos mediante un cromatógrafo de gases GC-MS/FID.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Biocarburantes y biocombustibles

Los biocombustibles son aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa, y que son considerados una energía renovable. Se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiésel) o gaseosa (biogás, hidrógeno,...).

Dentro de los biocombustibles, se encuentran los biocarburantes que abarcan al subgrupo caracterizado por la posibilidad de su aplicación a los actuales motores de combustión interna (motores diésel y Otto).

Los biocarburantes en uso proceden principalmente de materias primas vegetales, obtenidos a través de transformaciones biológicas y físico-químicas. En la actualidad, se producen a escala industrial tres tipos de biocarburantes: el biodiésel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol; el bioetanol, obtenido fundamentalmente mediante la fermentación de semillas ricas en azúcares (o con altos contenidos en almidón); y el biogás, obtenido mediante la digestión anaerobia de la materia orgánica.

#### 2.1.1 Situación nacional e internacional

En la actualidad, los datos acerca de la producción de biodiésel señalan que la producción mundial de éste se encuentra concentrada principalmente en la Unión Europea. Sin embargo, es preciso señalar que Brasil, gran productor de bioetanol, inició en la última década un programa de fomento del biodiésel, generado a partir de aceite de soja y de ricino. En la figura 2.1 se puede ver la distribución de la producción mundial por países en 2012.

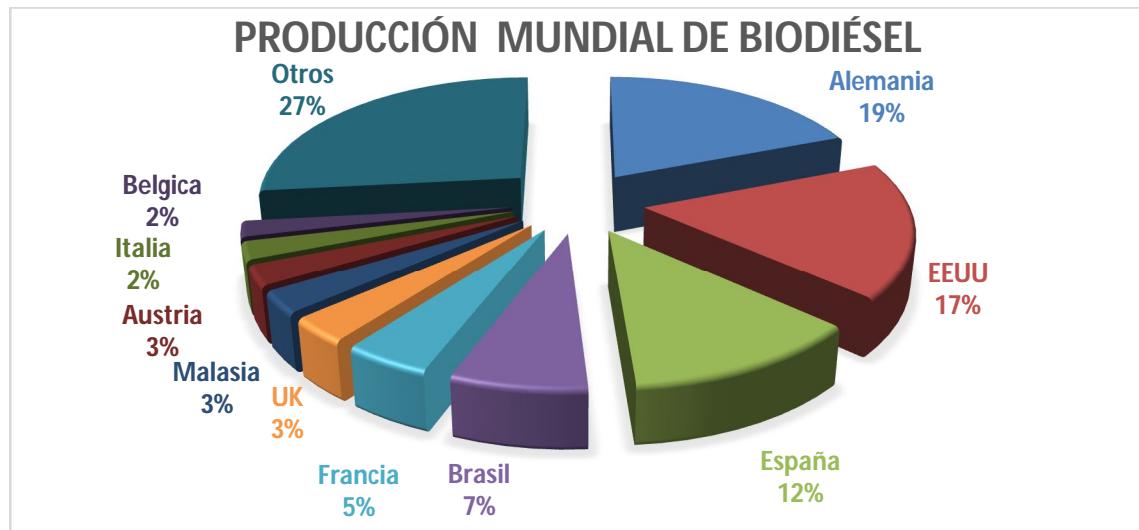


Figura 2.1 Producción mundial de biodiésel[5]

Como se puede comprobar en la figura anterior, España es el tercer país con mayor producción mundial de biodiésel. Alemania continúa siendo el país con mayor producción de biodiésel del mundo, a pesar de su descenso por segundo año consecutivo.

Fijándose en los países de la Unión Europea, se observa que España, aun habiendo reducido cerca de un 3% su producción durante el 2012, se mantiene en segundo lugar, seguida de Francia. Italia ha sido el país europeo que ha experimentado el mayor crecimiento de producción en ese año, alrededor de un 25%, mientras que otros países como Holanda, Polonia o Bélgica se encuentran a mayor distancia. La producción de biodiésel para los distintos países de la Unión Europea queda detallada en la tabla A-I.1 (anexo I).

Según los estudios realizados por EurObserv'ER, el consumo de biocarburantes en la Unión Europea ha aumentado un 2.9% en 2012 respecto al consumo del año anterior. Este crecimiento se traduce en 14.4 millones de tep (toneladas equivalentes de petróleo) consumidas en 2012, en comparación con las 14 millones de tep consumidas en 2011. Sin embargo, el consumo de biodiésel en España en 2012, se situó, según CORES (Corporación de Reservas Estratégicas de productos petrolíferos), en 1.6 millones de toneladas, lo que supuso un aumento del 21% respecto al año anterior. La tendencia de aumento del consumo de biodiésel en nuestro país en los últimos años queda reflejada en la figura 2.2.

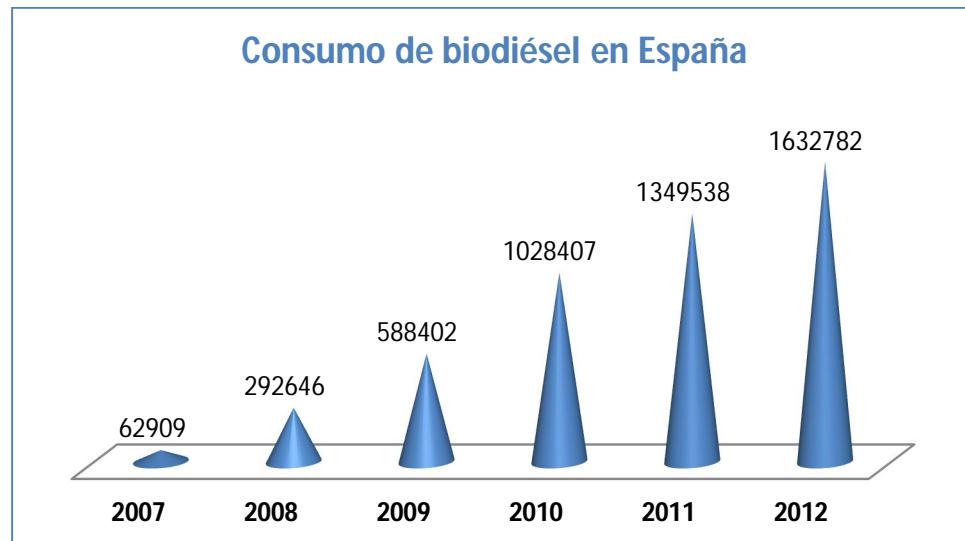


Figura 2.2 Evolución del consumo de biodiésel en España (en tep [6])

En concreto, si se analiza la evolución del consumo de biodiésel en nuestra ciudad, Zaragoza, durante los últimos años, se obtiene la siguiente figura 2.3[7].

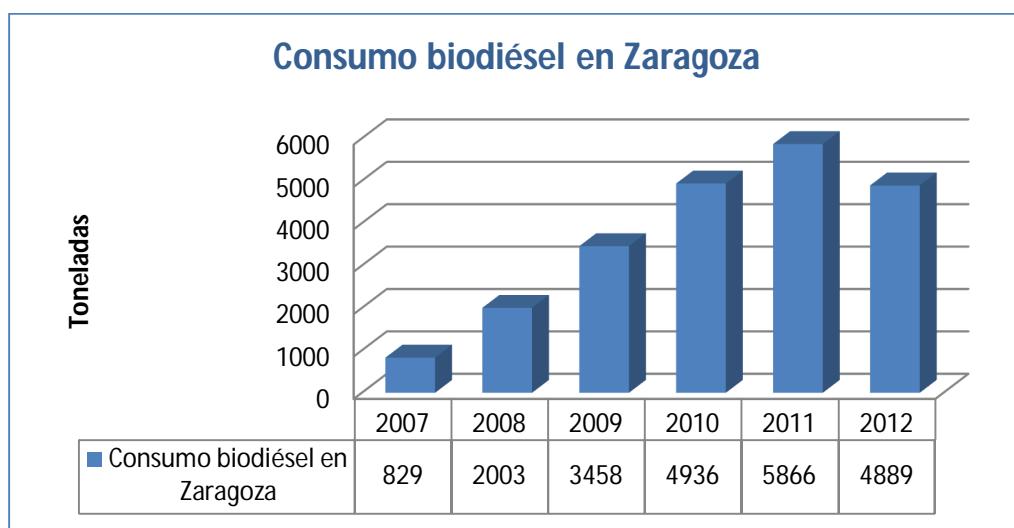


Figura 2.3 Evolución del consumo de biodiésel en Zaragoza (datos según Ayuntamiento de Zaragoza)

Como se puede comprobar en la figura 2.3, la evolución del consumo de biodiésel en Zaragoza es similar a la del consumo en España, a diferencia del año 2012, donde se experimenta un descenso del consumo. Esta disminución, podría ser debida al descenso de subvenciones destinadas a este tipo de biocombustibles.

## 2.2 Biodiésel

### 2.2.1 Definición y problemática actual

El biodiésel es un biocarburante líquido, producido a partir de aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza y la soja, las materias primas más utilizadas para este fin. El prefijo *bio* hace referencia al carácter natural, renovable y biológico, y es el concepto diferenciador frente al combustible diesel, que es un destilado de petróleo. Por su parte, el término *diesel*, hace referencia al uso en este tipo de motores.

La definición de biodiésel que establece la "ASTM" (*American Society for Testing and Materials Standard*, Sociedad Americana de Normativa de Control de Calidad), lo describe como "ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión"[8].

Para lograr que el biodiésel se convierta en un combustible alternativo debe cumplir ciertos requisitos como ser técnicamente viable, económicamente competitivo, medioambientalmente aceptable y de fácil disponibilidad[9]. Gracias al desarrollo del proceso de transesterificación (E.Duffy y J.Patrick, S.XIX) mediante el cual se consigue disminuir la viscosidad de los aceites, las propiedades del biodiésel son mucho más parecidas a las del diesel derivado del petróleo que a las del propio aceite de partida. Las mejoras en el conocimiento de dicha reacción, junto con las políticas actuales de subvención, que favorecen el uso de combustibles biológicos, y la creciente subida del precio del petróleo, son los principales factores que han permitido llegar a los elevados valores de producción a escala industrial de este producto.

En la actualidad, las políticas medioambientales en la Unión Europea van dirigidas a la sustitución de los combustibles de automoción promocionando así el uso de los biocombustibles. Los combustibles fósiles, desde el inicio de la industrialización, han ido repercutiendo negativamente en el medio ambiente. La consecuencia más significativa es el cambio climático, fenómeno conocido como calentamiento global del planeta, cuyas consecuencias están siendo estudiadas por científicos de todo el

mundo [10]. La Comisión Europea, en su Libro Blanco de 1997[11], determinó los primeros objetivos para las energías renovables y, concretamente, para los biocarburantes, con la idea de conseguir una contribución del 12% de las energías renovables en el 2010 (del cual, el 7% pertenece a biocombustibles). Además, ese mismo año se celebró la tercera Conferencia de las Partes del Convenio Marco de las Naciones Unidas en Kyoto, donde la mayoría de los países industrializados asumieron el compromiso de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. La evolución del consumo de biocombustibles para el cumplimiento de los objetivos, así como el marco legislativo, quedan detallados en el apartado I.2.2 (anexo I)

## 2.2.2 Propiedades del biodiésel

Como ya se ha comentado, las características de los ésteres metílicos son más parecidas a las del diésel que a las del aceite vegetal sin modificar[12]. Gracias a ello, es posible mezclarlo en cualquier proporción con el gasóleo y usarlo en los vehículos diésel convencionales, sin la necesidad de realizar modificaciones de importancia en el diseño básico del motor[13, 14]. Estas características se pueden ver en la tabla A-I.3 (anexo I).

En Europa, el biodiésel debe cumplir ciertas especificaciones, parámetros de calidad, para poder ser usado como combustible; dichas especificaciones están reflejadas en la norma EN 14214. Su última actualización se realizó en noviembre de 2013, UNE-EN 14214:2013 V2, que anula a las anteriores (EN 14214:2009+A1:2010, EN 14214:2013)[15]. Sin embargo, en Estados Unidos, los requisitos o especificaciones que el biodiésel debe cumplir se encuentran recogidos en la norma ASTM 6751[16]. Las propiedades más importantes recogidas en la norma europea se pueden observar en la tabla 2.1, quedando recogidas todas las especificaciones en la tabla A-I.4 (anexo I).

*Tabla 2.1 Especificaciones más importantes establecidas para biodiésel según la norma UNE-EN 14214[15]*

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LÍMITES	NORMAS UNE
Contenido en éster metílico	%m/m	mínimo 96.5	UNE-EN 14103
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860 a 900	UNE-EN ISO 3675; UNE-EN ISO 12185
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3.50 a 5.00	UNE-EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	mínimo 101	UNE-EN ISO 2719; UNE-EN ISO 3679
Contenido en agua	mg/kg	máximo 300	UNE-EN ISO 12937
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	horas	mínimo 8.0	UNE-EN 15751; UNE-EN 14112
Contenido en metanol	%m/m	máximo 0.20	UNE-EN 14110
POFF Invierno (1/10 – 31/3)	°C	máximo -10	UNE-EN 116
POFF Verano (1/4 – 30/9)		máximo 0	

Dos de los parámetros de calidad más significativos en el biodiésel son la estabilidad a la oxidación, y el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas. Habitualmente, cumplir los límites establecidos por la norma en estas propiedades supone un problema para los productores, lo que se agrava cuando se utilizan materias primas de bajo coste y baja calidad. Cuando esto ocurre, los productores se ven obligados a añadir aditivos para mejorar estas propiedades y cumplir las especificaciones de la normativa y/o garantizar los parámetros de calidad exigidos por los clientes.

Su baja estabilidad a la oxidación es uno de los principales problemas. Como ya se ha comentado, el biodiésel es producido a partir de aceites vegetales o grasas animales. Estas materias primas son biodegradables, se descomponen con el tiempo, lo que supone, por un lado, una ventaja que es muy positiva para el medio ambiente, ya que en caso de derrames o vertidos, el combustible se descompondrá de forma natural en un periodo corto de tiempo. Sin embargo, desde el punto de vista de las propiedades del biodiésel esto es un inconveniente ya que ésta es la razón por la cual el biodiésel es inestable y pierde calidad a lo largo del tiempo. Esta inestabilidad hace que las propiedades del biodiésel recién producido difieran de las propiedades que posee el mismo biodiésel pasado un tiempo de almacenamiento y que no

puedan recuperarse. Es por esto que es importante preservar la calidad de este combustible desde el comienzo, con el fin de mantenerla a lo largo del tiempo. Para ello, se adicionan antioxidantes tras su producción, evitando así una degradación temprana.

Por otro lado, el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas supone otro problema debido a su elevado punto de congelación que, además, depende del aceite del que proviene. Para un biodiésel procedente de un aceite residual, el POFF se sitúa entre -7°C y 0°C[17], lo que limita su uso en lugares fríos. De este modo, para poder cumplir los límites establecidos en la normativa, es necesario el uso de aditivos para disminuir el punto de congelación.

Las propiedades más significativas, la comparación entre el biodiésel y el diesel derivado del petróleo, y las ventajas e inconvenientes del uso de este biocombustible se detallan en el apartado I.2 (anexo I).

### **2.3 Necesidad del uso de aditivos**

Como se ha comentado, alguna de las restricciones más importantes relacionadas con el uso y comercialización del biodiésel son su estabilidad a la oxidación y sus propiedades frías. La estabilidad a la oxidación se ve reducida por la presencia de dobles enlaces en los ésteres metílicos de los ácidos grasos insaturados, al ser especialmente reactivos en presencia de oxígeno[18]. Por lo tanto, la rotura controlada del doble enlace carbono-carbono o la sustitución del metanol por otro alcohol de cadena más larga o ramificada pueden mejorar significativamente la estabilidad oxidativa del biodiésel, aunque podrían verse empeoradas otras propiedades como son las propiedades frías[19, 20]. En cuanto a los antioxidantes empleados actualmente, existen numerosas investigaciones en las cuales se ha estudiado cómo mejorar la estabilidad a la oxidación con la adición de diferentes compuestos antioxidantes, en su mayoría sintéticos[21-23].

En base a las revisiones bibliográficas, la mayoría de autores citan como antioxidantes más importantes los que interrumpen la reacción en cadena, que corresponden a compuestos fenólicos o aminas[24-26]. Entre estos autores, cabe destacar a T.T. Kivele y cols.[27], que estudiaron el efecto de los antioxidantes

1,2,3-benceno tri-hidroxi (Pirogalol , PY) y el 3,4,5-tri ácido benzoico hidroxi (galato de propilo, PG). Las muestras de biodiésel producido con aceite extraido de semillas *corton megalocarpus* fueron dopadas en concentraciones de 200, 500 y 1000 ppm de antioxidante y se determinó que la estabilidad a la oxidación aumenta con el aumento de la adición del mismo. El mejor resultado se consiguió con el antioxidante Pirogalol, que para una concentración de 200 ppm de aditivo, el periodo de inducción en la estabilidad a la oxidación alcanzó un valor de 12.13 horas, superior al periodo de inducción en la estabilidad a la oxidación de la muestra sin aditivar (6h). Los resultados obtenidos se sitúan muy por encima de los estándares especificados en la norma (8h mínimo).

Para la realización de este proyecto, se ha partido de distintos derivados de la lignina, que han sido sometidos a tratamientos hidrotérmicos para formar estos aditivos antioxidantes. La base estructural de la lignina es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos[28, 29]. Por lo tanto, debido a su contenido en compuestos fenólicos, cabe pensar que la lignina pueda resultar buen antioxidante.

Por otra parte, los valores que tienen las propiedades frías son un gran inconveniente del biodiésel, ya que los puntos de congelación de éste son bastante superiores a los del diesel de petróleo. Este hecho se debe principalmente a las largas cadenas del ácido que influyen en la viscosidad del compuesto. Si el doble enlace de los ácidos grasos insaturados se rompe o se adiciona una cadena lateral, la temperatura de congelación puede aumentar debido a un aumento de la viscosidad[19-21]. Por lo tanto, la mayoría de los esfuerzos para mejorar las propiedades de flujo en frío se centran en el uso de aditivos para reducir la viscosidad del combustible[22, 23]. Como es el caso de L. Cao y col.[30], que estudiaron estas propiedades para biodiésel producido a partir de aceite de cocina usado. Se usó acetato de etilo como aditivo, que tiene una viscosidad cinemática mucho menor (1.63 cSt) en comparación con la del biodiésel (4 cSt), de este modo se consiguió disminuir la viscosidad cinética de la mezcla. Se logró disminuir hasta 4°C el punto de obstrucción de filtro en frío añadiendo al biodiésel un 20% (volumen) de acetato de etilo.

En el presente proyecto, se han producido aditivos a partir de glicerina para estudiar la influencia de ellos sobre las propiedades del biodiésel a bajas temperaturas. Algunos autores, entre los que cabe destacar a S. Y. Giraldo y col.[31], estudiaron la influencia de aditivos de acetatos de glicerina sobre las propiedades frías del biodiésel de palma, consiguiendo mejoras de 6ºC en el punto de congelación al añadir un 5% (volumen) de este aditivo.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

El presente proyecto fin de carrera se ha desarrollado en las instalaciones correspondientes al grupo de Procesos Termoquímicos, el cual pertenece al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), de la Universidad de Zaragoza.

#### **3.1 Producción de biodiésel y glicerina**

Inicialmente, se llevó a cabo la reacción de transesterificación de los ácidos grasos con el fin de obtener biodiésel utilizado como base para ensayar los aditivos. La glicerina recogida como subproducto de estas reacciones ha sido utilizada para la formación del aditivo a partir de glicerina procedente del proceso de producción de biodiésel.

Para los experimentos realizados en este proyecto, se ha empleado como materia prima, aceite de soja (con un contenido menor al 0.1 % en ácidos grasos libres). La instalación experimental para la producción de biodiésel y los reactivos empleados se describen en capítulo V.1 (anexo V).

La reacción de transesterificación se llevó a cabo a 60°C con una relación molar metanol:aceite 6:1 en presencia de un catalizador básico (1% en peso respecto del aceite). El tiempo de reacción es de 3 horas. Estas especificaciones están detalladas en el apartado V.1.4 (anexo V) así como el procedimiento experimental y el posterior acondicionamiento del biodiésel.

#### **3.2 Obtención de aditivos a partir de lignina y residuos que contienen lignina, y glicerina**

A lo largo de la etapa experimental de este proyecto, se han obtenido distintos aditivos a partir de lignina y glicerina, respectivamente, mediante distintos tratamientos, a diferentes presiones y temperaturas.

La formación de aditivos derivados de lignina y glicerina se ha llevado a cabo por un proceso hidrotermal en un reactor Asembly GC-1, que permite trabajar a altas temperaturas y presiones (según el fabricante, la presión máxima es 950 bares a

40°C). Tanto la descripción de la instalación experimental como la puesta en marcha del reactor se detallan en el apartado V.2.1 (anexo V).

### **3.2.1 Producción de aditivos a partir de lignina y residuos que la contienen**

Para llevar a cabo la producción de estos aditivos se realizaron experimentos en el reactor con distintas materias primas y diversos solventes en presencia de agua. En primer lugar, se introduce en el reactor GC-1 el compuesto derivado de la lignina a tratar así como el solvente correspondiente a dicho experimento. Posteriormente, se cierra el reactor y se monta la instalación experimental. La descripción del procedimiento y la instalación experimental se encuentran detalladas en el apartado V.3 (anexo V).

Se fija una rampa de temperatura con el fin de alcanzar 300°C, de modo que se consiga romper las moléculas de lignina y liberar diferentes compuestos fenólicos. La presión viene determinada por la temperatura de reacción. Dicha reacción se lleva a cabo durante 4 horas. Tras la reacción, se separan las fases, si las hay, y las muestras se centrifugan (4500 rpm durante 30 min). Despues, se filtra la muestra mediante un embudo Büchner para eliminar las posibles partículas en suspensión que pueda contener. Finalmente, se lleva la muestra al rotavapor, en condiciones de vacío y hasta alcanzar una temperatura de 75°C (aproximadamente 45 min) para eliminar el posible exceso de disolventes. Una vez que se tiene el aditivo, se guarda en un vial y se etiqueta para su posterior uso.

Los distintos residuos o productos con contenido de lignina empleados para la obtención de aditivos han sido: lignina seca, procedente de la fabricación de papel por métodos semiquímicos; lejas negras, procedente de la fabricación de papel (detallada en apartado V.2.1 del anexo V); paja de trigo y bio-oil (líquido procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica y concretamente de madera de pino). La relación entre la materia prima con contenido en lignina y el solvente es 1:30, en peso, para todos los experimentos. Los distintos solventes empleados han sido 1-butanol y acetato de isopropilo, trabajando con una relación molar agua:solvente de 4:1. Las condiciones para las distintas reacciones se deciden en base al estudio realizado por T. Yoshikawa y cols.[32].

### **3.2.2 Producción de aditivos a partir de glicerina**

El procedimiento experimental para la producción de aditivos derivados de la glicerina es similar al de aditivos derivados de la lignina. Se introduce la glicerina con el solvente y el catalizador correspondiente en el reactor GC-1 y se prepara la instalación experimental que se encuentra detallada en el capítulo V.3.2 (anexo V). Se aumenta la temperatura mediante una rampa de temperatura hasta alcanzar aproximadamente 130-150°C. Se deja transcurrir la reacción durante 3 horas. Una vez finalizada la reacción, se procede de la misma manera que para el caso de los aditivos derivados de la lignina y residuos que la contienen.

Para realizar estos experimentos se va a utilizar tanto glicerina comercial como glicerina de proceso previamente purificada. Los disolventes utilizados en las distintas reacciones son acetato de metilo y acetona. Como catalizador, se ha empleado ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de potasio, con el fin de llevar a cabo la reacción en medio ácido o básico, respectivamente. La relación usada entre disolvente y glicerina es 3:1 (en volumen), mientras que la cantidad añadida de catalizador es el 1% en peso con respecto a la glicerina. Se deciden estas condiciones debido al estudio realizado por E. García y cols.[33].

Una vez formados los aditivos se guardan en viales y se etiquetan para, posteriormente, aditivar el biodiésel con cada uno de ellos.

## **3.3 Métodos de análisis**

### **3.3.1 Medida de propiedades**

A continuación, se describen los equipos empleados para la medición de diversas propiedades. El procedimiento llevado a cabo para realizar dichas medidas se detalla en el apartado V.4.1 (anexo V).

- **Estabilidad a la oxidación**

La estabilidad a la oxidación es una de las propiedades más relevantes del biodiésel. El equipo con el que se han realizado las diferentes medidas de la estabilidad a la oxidación recibe el nombre de PetroOXY, el cual ha sido fabricado por la marca

Petrotest. El instrumento realiza un test de oxidación rápida para combustibles líquidos. Este equipo se encuentra normalizado según las especificaciones de la norma estadounidense ASTM D2274.

En la figura A-V.8 (anexo V) se muestra dicho equipo, así como las características técnicas del mismo.

- **Punto de obstrucción de filtro en frío**

El comportamiento en frío del biodiésel es otra de las propiedades más importantes. Para determinar el punto de obstrucción de filtro en frío se utiliza un instrumento automático FPP 5GS (modelo V22101), fabricado por la compañía ISL. Este instrumento cumple con las especificaciones requeridas que aparecen en la norma estadounidense ASTM D97.

Las especificaciones del equipo, el método de medida y el principio en el que se basa dicho equipo está detallado ampliamente en el apartado V.4.2 (anexo V). El equipo utilizado se muestra en la figura A-V.9 de dicho anexo.

- **Viscosidad cinemática**

El instrumento empleado para determinar la viscosidad cinemática es un viscosímetro capilar calibrado modelo Cannon T-845 que cumple con las especificaciones requeridas en la norma UNE-EN ISO 3104. El resultado obtenido está en unidades de tiempo y debe ser multiplicado por una constante, facilitada por el fabricante, para obtener el valor de la medida en las unidades correspondientes a dicha propiedad. El equipo se puede observar en la figura A-V.10 (anexo V), así como sus especificaciones.

- **Contenido en agua**

La determinación del contenido en agua se ha llevado a cabo mediante un valorador Karl-Fischer modelo C-20. El resultado obtenido se expresa en porcentaje en peso de agua. El equipo se muestra en la figura A-V.11 (anexo V).

- **Punto de inflamación**

El equipo empleado para determinar el punto de inflamación es un instrumento automático PM4A que cumple con las especificaciones requeridas en la norma UNE-EN ISO 2719. El resultado que proporciona se expresa en °C. El equipo de medida se puede observar en la figura A-V.11 (anexo V), las especificaciones y el método de medida también se detalla en dicho anexo.

### **3.3.2 Cromatografía**

El análisis de las muestras de aditivos obtenidos se realiza mediante cromatografía. El cromatógrafo de gases empleado para los diferentes análisis es de la marca Agilent, modelo 7890A. Este cromatógrafo tiene dos detectores, un espectrómetro de masas (GC-MS) y un detector de ionización de llama (GC-FID), los cuales están conectados en paralelo con una sola columna cromatográfica. En el apartado V.4.3 del anexo V se describen las características del mismo así como el método empleado para dichos análisis cromatográficos.

## **3.4. EXPERIMENTOS**

Los experimentos que se han llevado a cabo para alcanzar los objetivos de este proyecto se describen a lo largo de este capítulo. En la tabla 3.1 se pueden observar todos los experimentos, los cuales se detallan a continuación así como las condiciones a las que se han realizado los mismos.

*Tabla 3.1 Experimentos totales*

<b>Nº de experimentos totales</b>	<b>39</b>
Producción biodiésel y glicerina	16
Producción lejías negras	2
Reacciones previas Reactor GC-1	3
Formación de aditivos a partir de lignina y otros residuos que la contienen	10
Formación de aditivos a partir de glicerina	8

### **3.4.1 Producción de biodiésel**

El objetivo del presente proyecto, como se ha mencionado anteriormente es la mejora de las propiedades del biodiésel.

El número de experimentos realizados para la producción de biodiésel han sido 16 reacciones. Las condiciones de reacción así como el procedimiento experimental se detalla en el apartado V.1 (anexo V).

### **3.4.2 Ensayos previos**

Se han llevado a cabo ensayos previos para la puesta en marcha del reactor, así como el control del mismo. El objetivo de estos experimentos ha sido la puesta en marcha de un nuevo sistema experimental para tratamientos térmicos a presión, habiendo sido necesario realizar ensayos previos para estudiar el perfil de temperaturas en el reactor y poder controlar dicha variable adecuadamente. Además, se ha llevado a cabo la obtención de lejías negras para su uso como aditivo.

- **Reacciones previas en Reactor Assembly GC-1**

Antes de proceder a la descripción de la formación de aditivos, se llevó a cabo la puesta en marcha del reactor.

Una vez montada la instalación, se realiza una comprobación, para asegurar el correcto funcionamiento tanto del reactor como de los termopares y el manómetro. Se tomaron 80 gramos de agua y se introdujeron en el reactor; éste se cierra según las indicaciones del fabricante, descrito en el apartado V.3.3 (anexo V). Se tomaron datos de presión y temperatura cada cierto tiempo. Los datos registrados de la temperatura y de la presión, en el interior del reactor, son comparados con los datos de vapor saturado, recogidos en bibliografía en las tablas termodinámicas[34]. De esta manera, es posible comprobar que no existen fugas y los elementos funcionan correctamente. La puesta en marcha se detalla en el apartado V.2.1 (anexo V).

## ■ Producción de lejías negras

Para la obtención de aditivos que contienen lignina, una de las materias primas de las que se parte son las lejías negras. Las lejías o licores negros son el producto del tratamiento de la madera o vegetales estacionales con un reactivo en el proceso de producción de pasta de papel. Éstas contienen el reactivo, agua, la mayor parte de la lignina y hemicelulosas. De este modo, al contener lignina, se ha considerado como un residuo muy interesante para la producción de antioxidantes, ya que como se ha comentado anteriormente, la lignina contiene fenoles que actúan como buenos inhibidores de la oxidación. La producción de lejías negras se llevó a cabo mediante la deslignificación de la paja, en este caso de paja de trigo. La instalación experimental se puede observar en la figura A-V.7 (anexo V); en el apartado V.2.3 se explica detalladamente tanto la instalación experimental como los reactivos y las condiciones de la reacción empleadas.

### 3.4.3 Producción de aditivos a partir de lignina y residuos que la contienen

Las distintas reacciones para la producción de estos aditivos se han realizado en el reactor GC-1 (detalladas en el anexo V). Las condiciones de reacción (presión y temperatura), los reactivos y disolventes utilizados para cada una de ellas se han fijado en base a las consultas bibliográficas y se muestran en la tabla 3.2[32, 35-37].

*Tabla 3.2 Aditivos a partir de lignina y residuos que la contienen*

REACCIONES

	Materia prima	Disolvente	Relación (peso) m.prima:solvente	Relación (molar) agua:disolvente	T [°C]	t <sub>reacción</sub> [h]	P [bar]
<b>RLi1</b>	Lignina	1-butanol	1:30	4:1	300	4	110
<b>RLi4</b>	Lignina	1-butanol	1:30	4:1	300	4	110
<b>RLi5</b>	Lignina	1-butanol	1:30	4:1	300	4	100
<b>RLi6</b>	Lignina	1-butanol	1:30	4:1	300	4	98
<b>RLi7</b>	Lignina	1-butanol	1:30	4:1	300	4	96
<b>RLi2</b>	Lignina	Acetato de Isopropilo	1:30	4:1	300	4	75
<b>RLi3</b>	Lignina	Agua	1:30	—	300	4	72
<b>RLN</b>	Lejías negras	(1)	—	—	300	4	75
<b>RP1</b>	Paja de trigo	Agua Cat.(NaOH) 1% <sup>(2)</sup>	1:10	—	300	4	110
<b>Rbi1</b>	Bio-oil	1-butanol	1:10	4:1	300	4	90

(1)Para el experimento RLN no se utilizó disolvente ya que las lejías negras estaban en forma líquida, conteniendo un elevado porcentaje de agua y NaOH como catalizador.

(2)1% de catalizador en peso respecto de la paja

Los experimentos RLi4, RLi5, RLi6, y RLi7 se realizaron en las mismas condiciones que RLi1 para comprobar la reproducibilidad del sistema experimental.

Como se ha comentado anteriormente, la presión no es una variables que se modifique bajo control en el proceso, si no que viene determinada por la muestra.

Las cantidades de cada compuesto se han calculado de forma que se obtengan 60 mL totales de muestra aproximadamente, con el fin de que ocupe un 50-60% del volumen del reactor. Estas cantidades se pueden observar en la tabla A-V.3 (anexo V).

Una vez se obtiene el aditivo, se preparan las muestras para estudiar la influencia de cada uno sobre la estabilidad a la oxidación y el punto de obstrucción de filtro en frío del biodiésel, utilizando cuatro porcentajes distintos de cada aditivo. Los porcentajes de aditivo empleados son aproximadamente el 1.1%, 1.8%, 2.8% y 8%, en peso. La norma UNE EN 14214 fija como límite máximo un 3.5% de aditivo en peso. La razón por la que se estudia el efecto para un porcentaje de aditivo superior al permitido es conocer la tendencia de dicha propiedad a altas concentraciones de aditivo pese a que no sea una cantidad permitida por la normativa actual.

Para realizar este análisis, se prepararon las muestras partiendo de un mismo biodiésel, biodiésel de soja. Para una misma materia prima, el valor de la estabilidad a la oxidación puede ser ligeramente diferente para cada lote de biodiésel preparado. Esto se debe a que la propia materia prima, contiene ya antioxidantes naturales y su proporción añadida varía en un determinado rango. Por ello, para analizar los resultados se realiza para cada aditivo, una medida de biodiésel puro, sin añadir aditivo. Todos los aditivos añadidos fueron completamente solubles en el biodiésel.

### **3.4.4 Aditivos a partir de la glicerina**

Gracias al estudio bibliográfico realizado[33, 38-40], se han determinado las condiciones de reacción de interés y se muestran en la tabla 3.4.

## REACCIONES

Tabla 3.4 Aditivos derivados de glicerina

	Tipo Glicerina	Disolvente	Relación (volumen) disolvente:Glicerina	Catalizador	%Catalizador (peso) respecto Glicerina	T [°C]	t <sub>reaccion</sub> [h]	P [bar]
RG1	Comercial	Acetato de metilo	3:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1%	140	3	8
RG2	Comercial	Acetato de metilo	3:1	KOH	1%	130	3	4
RG3	Comercial	Acetona	3:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1%	150	3	10
RG4	Comercial	Acetona	3:1	KOH	1%	130	3	4
RG5	De proceso	Acetona	3:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1%	140	3	8
RG6	De proceso	Acetona	3:1	KOH	1%	130	3	6
RG7	De proceso	Acetato de metilo	3:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1%	150	3	8
RG8	De proceso	Acetato de metilo	3:1	KOH	1%	140	3	8

Las cantidades detalladas para cada experimento, siguiendo el mismo criterio que para los aditivos anteriores, tener un volumen total del 50-60% el volumen del reactor, se pueden observar en la tabla A-V.4 (anexo V).

### 3.4.5 Formación de muestras de aditivo mixto

Tras conocer los primeros resultados de los aditivos, se planteó la posibilidad de realizar un estudio de un aditivo mixto con el fin mejorar tanto la estabilidad a la oxidación como el punto de obstrucción de filtro en frío. Se ha planteado usar, como materia de partida, el aditivo a partir de lignina producido en el presente proyecto (ya que produce una mejora considerable de la estabilidad a la oxidación) junto con un aditivo sintetizado en otro proyecto desarrollado en el grupo, a partir de la glicerina por reacción con acetato de metilo, dando lugar a acetatos de glicerina. Este aditivo produce una mejora en el POFF de hasta 5.5 grados al adicionar un 3 % en peso de aditivo. La composición de dicho aditivo se describe en el apartado VI.5.1 (anexo VI)[42].

Se han preparado muestras con distintos porcentajes de aditivo para cada una de ellas, aproximadamente al 1.5%, 3% y 8% de aditivo total. Para cada punto se hacen 3 proporciones diferentes: 25% de aditivo a partir de lignina (denominado L) y 75%

de aditivo de acetatos de glicerina (denominado B); otro con la misma proporción de cada aditivo (50% L / 50% B); y por último, otro con un 75% de aditivo L y un 25% de aditivo B. Cada una de las muestras se denomina como "AD" seguido del tanto por ciento total de aditivo (1, para las muestras de 1.5% de aditivo, 3 y 8 para las muestras de 3% y 8% respectivamente) y, separado por un guion, cada uno de los 3 puntos distintos (para las distintas proporciones). En la tabla 3.5 se puede observar la nomenclatura utilizada y las proporciones teóricas de aditivos correspondientes a cada una de las muestras.

*Tabla 3.5 Proporciones teóricas de aditivos para muestras de aditivo mixto*

Nombre	%Aditivo Total teórico	%L (Aditivo Lignina)	%B (Aditivo acetatos de glicerina)
<b>AD1-1(25%L-75%B)</b>	1.5	25	75
<b>AD1-2(50%L-50%B)</b>	1.5	50	50
<b>AD1-3(75%L-25%B)</b>	1.5	25	75
<b>AD3-1(25%L-75%B)</b>	3	25	75
<b>AD3-2(50%L-50%B)</b>	3	50	50
<b>AD3-3(75%L-25%B)</b>	3	25	75
<b>AD8-1(25%L-75%B)</b>	8	25	75
<b>AD8-2(50%L-50%B)</b>	8	50	50
<b>AD8-3(75%L-25%B)</b>	8	25	75

Las proporciones reales de aditivo así como las cantidades añadidas correspondientes para cada muestra se pueden observar en la tabla A-VI.11 (anexo VI).

### **3.4.6 Medidas de propiedades**

Los ensayos de medidas realizados para las muestras de biodiésel han sido medidas de la estabilidad a la oxidación, del punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), del punto de inflamabilidad (*flash point*), de viscosidad cinemática y del contenido en agua. El procedimiento de mezcla y de análisis para llevar a cabo cada una de estas medidas ha sido detallado ampliamente en el anexo V. Estos ensayos se pueden ver resumidos en la tabla 3.6.

*Tabla 3.6 Medidas de propiedades*

	Para biodiésel	Para biodiésel con aditivo lignina <sup>(1)</sup>	Para biodiésel con aditivo glicerina <sup>(2)</sup>	Para biodiésel dopado con aditivo doble
<b>Contenido en agua</b>	6	—	—	—
<b>Viscosidad cinemática</b>	2	—	32	9
<b>Medida OXY</b>	30	40	32	9
<b>Medida POFF</b>	6	14	32	9
<b>Medida Flash Point</b>	6	—	—	—

(1) Para biodiésel dopado con aditivo derivado de lignina (1, 1.8, 3, 8% aditivo)

(2) Para biodiésel dopado con aditivo derivado de glicerina (1, 1.8, 3, 8% aditivo)

Se prepararon blancos, es decir, muestras de biodiésel sin aditivar, de todas las medidas para tener valores de comparación. La medida del punto de inflamación o *flash point* sólo pudo realizarse para medir las propiedades del biodiésel producido, sin aditivar, debido a que el equipo de medida estuvo averiado durante un largo periodo de tiempo. Esto no supuso mayor problema, ya que aunque también es una propiedad importante, se conoce por otros estudios anteriores realizados por el grupo, que este tipo de compuestos añadidos al biodiésel, no modifican sustancialmente el *flash point*.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Ensayos previos

Como se ha comentado en el capítulo anterior, inicialmente se llevaron a cabo diversos trabajos de laboratorio previos, con el objetivo de optimizar el control del reactor, y obtener las materias primas necesarias para el resto del proyecto; la producción de biodiésel para estudiar el efecto de los aditivos producidos, así como de la glicerina obtenida utilizada después como reactivo.

#### 4.1.1 Determinación de las principales propiedades del biodiésel y de la repetitividad en la medida de las distintas propiedades.

Uno de los ensayos previos ha sido la caracterización del biodiésel midiendo sus principales propiedades. Los resultados de estas medidas se pueden observar en la tabla 4.1.

*Tabla 4.1 Propiedades principales del biodiésel producido*

Propiedad	Valor medio	Desviación estándar	Coeficiente de variabilidad	Límites (EN 14214)
OXY [min]	15.28	0.03	0.22%	> 17.86
POFF [°C]	-5	0.5	7.73%	< -10
Flash Point [°C]	116.5	1.5	0.1%	>101
Viscosidad cinemática [cSt]	4.00	0.04	1.10%	3.50 – 5.00
Contenido en agua [%peso]	0.042	0.042	0.143%	< 0.05

En la tabla 4.1 se muestran los valores medios de las propiedades más significativas del biodiésel. Es importante conocer la repetitividad de cada uno de los equipos en los que se realizan estas medidas, para calcular esta repetitividad se han realizado 5 medidas de una misma muestra de biodiésel. Estos resultados se muestran detalladamente en el apartado VI.1.1 (anexo VI). En la tabla 4.1 se recogen las desviaciones estándar y los coeficientes de variabilidad correspondientes a dichos valores. Estos resultados ponen de manifiesto que la reproducibilidad de la medida

de la estabilidad a la oxidación, la viscosidad cinemática y el punto de obstrucción de filtro en frío es precisa, ya que su coeficiente de variabilidad se sitúa entre 0 y 8%. La medida del punto de obstrucción de filtro en frío es sensiblemente menos reproducible que las otras tres, puesto que su coeficiente de variabilidad es superior, teniendo un valor próximo al 8%. Para coeficientes de variación entre 8 y 14% se considera que la medida tiene una precisión aceptable. De este modo, se observa que los valores para cada tipo de medida están situados en el rango de reproducibilidad suficiente.

En la tabla 4.1 se puede observar que el biodiésel producido cumple con alguna de las propiedades especificadas por la norma (tabla A-I.4). Sin embargo, a pesar de haberse utilizado aceite limpio como producto de partida, el punto de obstrucción de filtro en frío es demasiado alto, por lo que el biodiésel necesitaría el uso de un aditivo para cumplir dicho límite establecido. Por otro lado, sería necesaria la adición de un aditivo antioxidante para alcanzar el valor de 8 h de Rancimat (valor mínimo de la estabilidad a la oxidación según EN 14214). Aunque el equipo empleado en el presente proyecto no es el que viene fijado por la norma, se han publicado estudios que correlacionan ambos equipos[41], a la vista de los cuales se puede pensar que incumpliría dicha especificación (8 horas de Rancimat equivalen a 17.86 minutos)

#### **4.1.2 Reacciones previas en Reactor Assembly GC-1**

Conocida la curva teórica del vapor de agua saturado, gracias a las tablas termodinámicas[34], se realiza la correspondiente curva experimental del agua en el reactor para comprobar su correcto funcionamiento. Los datos de presión y temperatura tomados del experimento se representan en la siguiente figura, figura 4.1.

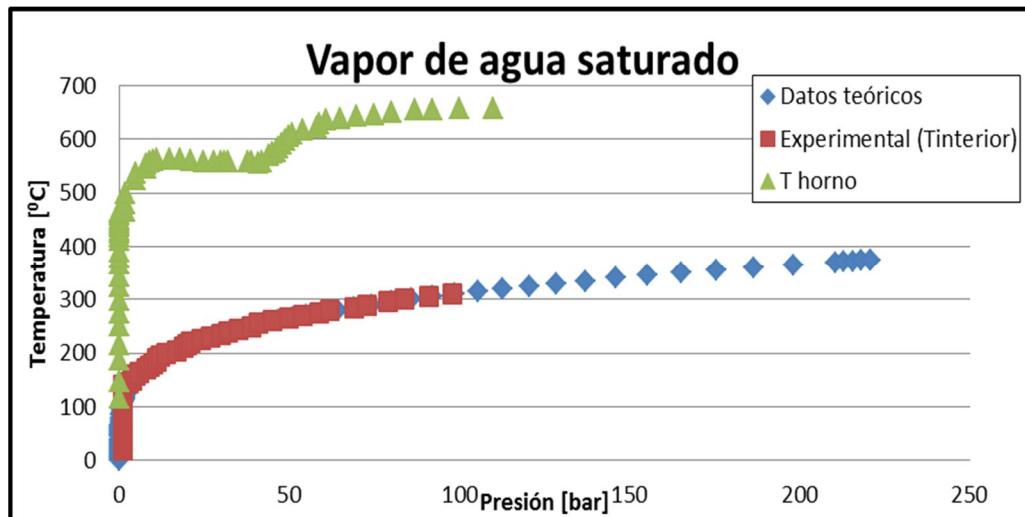


Figura 4.1 Curva experimental y teórica del agua

Tal y como se muestra en la figura 4.1, las parejas de medidas temperatura y presión se corresponden adecuadamente con los valores teóricos. Este estudio se ha llevado a cabo dos veces con el objetivo de verificar dichos resultados, obteniéndose valores idénticos. Por ello, se puede considerar que la instalación funciona correctamente, no existen fugas y las mediciones tanto del termopar como del manómetro son las correctas, con lo que se procedió con los experimentos para la producción de aditivos.

## 4.2 Estudio de la influencia de los aditivos a partir de lignina y residuos con contenido en lignina sobre las propiedades del biodiésel.

Para estudiar la influencia de cada aditivo sobre la estabilidad a la oxidación y el punto de obstrucción de filtro en frío, se analizan las muestras dopadas con distintos porcentajes de aditivo.

### 4.2.1 Estudio de la influencia del aditivo a partir de lignina y residuos con contenido en lignina sobre la estabilidad a la oxidación.

Los resultados de la estabilidad de la oxidación correspondientes a los aditivos derivados de la lignina, para las diferentes dosis de adición, se muestran en la tabla 4.2. En dicha tabla se puede observar el porcentaje real de aditivo añadido a cada

punto, la estabilidad de la oxidación de la muestra, así como el tanto por ciento de mejora con respecto del biodiésel sin aditivar (0% aditivo).

*Tabla 4.2 Estabilidad de la oxidación aditivos derivados de lignina*

	Estabilidad a la oxidación (OXY) [min]												
	0% aditivo	≈ 1% aditivo			≈ 1,8% aditivo			≈ 3% aditivo			≈ 8% aditivo		
	OXY	% real	OXY	% mejora OXY	% real	OXY	% mejora OXY	% real	OXY	% mejora OXY	% real	OXY	% mejora OXY
<b>RLi1</b>	13,48	1,22	16,30	20,92	1,83	18,26	35,46	2,92	21,33	58,23	8,28	35,50	163,35
<b>RLi2</b>	13,26	1,25	12,91	-2,64	1,81	12,3	-7,24	2,98	11,87	-10,48	8,23	11,64	-12,44
<b>RLi3</b>	17,41	1,30	19,38	13,04	1,78	19,91	14,36	3,03	21,13	21,37	8,34	23,81	36,76
<b>RLi4</b>	17,03	1,27	25,12	47,50	1,81	31,78	86,61	3,08	40,01	134,94	8,21	58,20	241,75
<b>RLi5</b>	16,15	1,15	21,88	35,48	1,82	27,51	70,34	2,89	31,76	96,66	7,95	49,34	205,51
<b>RLi6</b>	11,56	1,13	16,25	40,57	1,76	18,98	64,19	2,90	22,31	92,99	7,97	32,28	179,24
<b>RLi7</b>	11,56	1,31	17,17	48,53	1,76	19,56	69,20	2,92	23,68	104,84	7,96	35,19	204,41
<b>RLN</b>	17,51	1,18	17,52	0,11	1,84	18,38	4,97	2,86	19,10	9,08	8,30	21,03	20,10
<b>RP1</b>	16,66	1,19	15,20	-8,76	1,82	15,16	-9,00	2,95	15,06	-9,6	8,23	14,80	-11,16
<b>RBi1</b>	17,41	1,19	16,74	-4,02	1,88	18,23	4,71	2,86	19,76	13,50	8,07	23,45	34,69

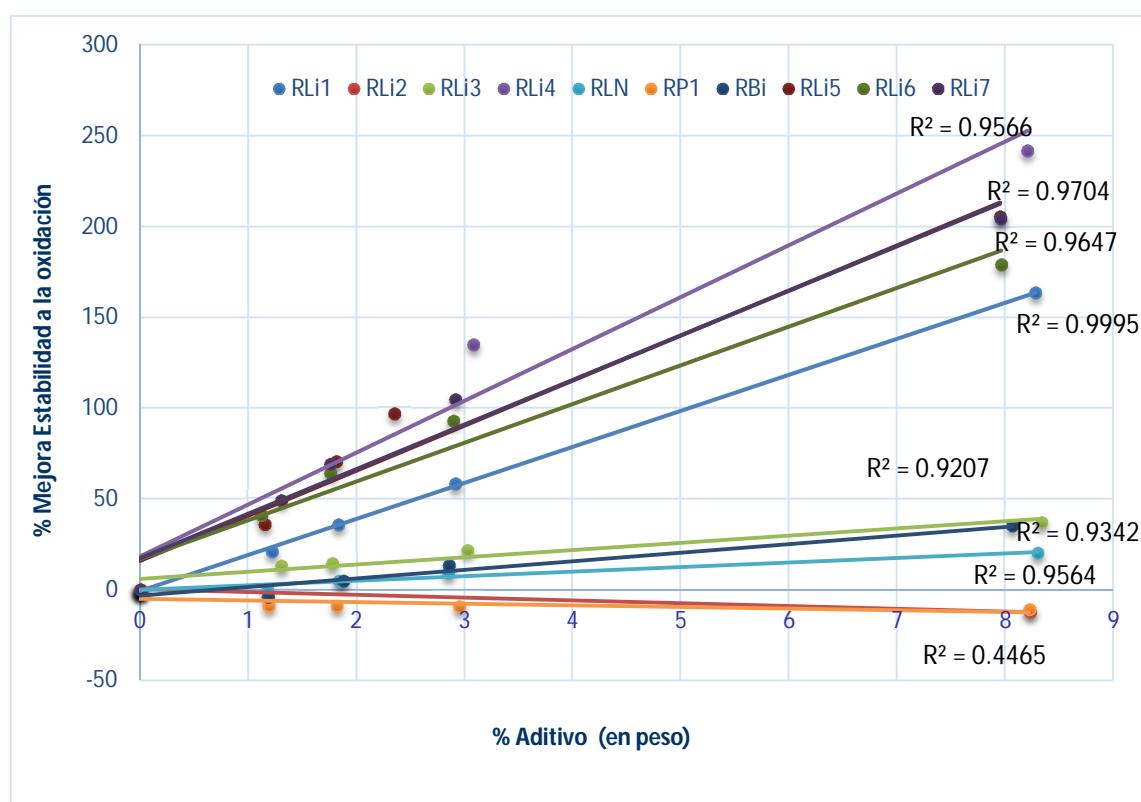
Tal y como se muestra en la tabla 4.2, a excepción del aditivo RLi2 y RP1, el resto de los aditivos obtenidos, mejoran la estabilidad a la oxidación. Alguno de ellos, como es el caso del aditivo RLi4, RLi5 RLi6 y RLi7 tienen una mejora del 100% o incluso superior, tras añadir un 3% de aditivo aproximadamente, porcentaje que se encuentra dentro de los límites fijados por la norma EN 14214. Por lo tanto, estos aditivos antioxidantes cumplen con el objetivo planteado ya que aumentan significativamente la estabilidad a la oxidación cuando el biodiésel es aditivado en torno al 3% de aditivo.

Como se ha comentado anteriormente, los aditivos RLi4, RLi5, RLi6, y RLi7 se realizaron en las mismas condiciones que el RLi1. Conocidos previamente los resultados de los experimentos RLi1, RLi2 y RLi3, se determinó la repetición del aditivo RLi1 (lignina, agua, 1-butanol) para comprobar la reproducibilidad, puesto que fue el aditivo con el que se obtuvieron mayores mejoras en la estabilidad a la oxidación. Estas reacciones deberían de corresponderse con los mismos resultados, sin embargo, estos difieren, debido a que el control de temperatura del reactor es manual y el proceso en sí conlleva diversas etapas experimentales, éstos pueden ser algunos de los motivos por lo que hacen que el proceso no sea tan reproducible. En

la tabla A-VI.7 (anexo VI) se pueden observar los valores correspondientes a la media y varianza para cada porcentaje de adición.

Para comparar los resultados de los distintos aditivos, se muestran las pendientes correspondientes al ajuste lineal de los valores de estabilidad a la oxidación recogidos en la tabla A-VI.8 (anexo VI). Cuanto mayor es el valor de la pendiente de la línea de ajuste, mayor es la sensibilidad; es decir, para un incremento dado en % de aditivo añadido, se obtiene un mayor incremento de la propiedad medida. Estas tendencias se pueden observar del mismo modo en la figura A-VI.1 (anexo VI).

De forma que se observe gráficamente la mejora de esta propiedad en función del aditivo empleado, se muestra en la figura 4.2 el porcentaje de mejora sobre la estabilidad de oxidación de cada uno de los aditivos.



*Figura 4.2 %Mejora de estabilidad a la oxidación del biodiésel con distintos aditivos y porcentajes añadidos de los mismos*

Como se ha comentado, son los aditivos formados a partir de lignina y butanol los que experimentan las mejoras más importantes. Dentro de estos, el aditivo RLi4, consigue un 135 % de mejora en la estabilidad a la oxidación cuando se adiciona un

3% de aditivo. El hecho de que se obtengan mayores mejoras para estos aditivos podría estar relacionado con el mejor craqueo hidrotérmico en el caso de la lignina, sobre el resto de materiales empleados, así, como a la mayor afinidad al 1-butanol de los compuestos fenólicos, responsables de la mejora de dicha propiedad y la mejor solubilidad de dichos compuestos en el biodiésel. En el apartado 5.5.1, se intentará determinar los compuestos obtenidos en cada caso y observar si existe una relación según las distintas condiciones de reacción, mediante los análisis cromatográficos de los aditivos.

De acuerdo a la revisión bibliográfica, si se compara algún antioxidante comercial con los aditivos producidos en este proyecto, se puede afirmar que se han obtenido importantes mejoras en la estabilidad a la oxidación. Diversos autores estudian la influencia de estos antioxidantes en función de la concentración de aditivo. Según el estudio realizado por M. Serrano y cols.[42], es posible conseguir mejoras del 100% en la estabilidad a la oxidación al añadir galato de propilo en una concentración de 1000 ppm (partes por millón) sobre biodiésel de soja. Comparando estos valores con el aditivo RLi4 al 1% (equivalente a 1000ppm), que produce una mejora del 47.50 %, se observa, que éste es inferior, sin embargo, el aditivo RLi4 se ha producido con materias primas de origen natural, mientras que el galato de propilo es de origen sintético.

#### **4.2.2 Estudio de la influencia del aditivo a partir de lignina y residuos con contenidos en lignina sobre el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF) y viscosidad cinemática**

Se ha analizado el punto de obstrucción de filtro en frío sobre el biodiésel aditivado con distintas cantidades de los aditivos formados a partir de lignina y residuos que la contienen, y se ha comprobado que existe una variación muy pequeña entre la muestra de biodiésel sin aditivar y las muestras con distintos porcentajes adicionados de cada aditivo. Estos valores se pueden observar en la tabla 4.3.

*Tabla 4.3 Punto de obstrucción de filtro en frío de aditivos derivados de lignina y residuos que la contienen*

	0% aditivo	≈ 1% aditivo		≈ 1,8% aditivo		≈ 3% aditivo		≈ 8% aditivo		Media	Desviación típica
	P OFF	% real	P OFF	% real	P OFF	% real	P OFF	% real			
<b>RLi1</b>	-5	1,22	-5	1,83	-6	2,92	-5	8,28	-6	5,38	0,5
<b>RLi2</b>	-6	1,25	-5	1,81	-5	2,98	-5	8,23	-6	5,38	0,5
<b>RLi3</b>	-6	1,30	-6	1,78	-5	3,03	-5	8,34	-5	5,38	0,5
<b>RLi4</b>	-6	1,27	-5	1,81	-5	3,08	-5	8,21	-5	5,19	0,5
<b>RLi5</b>	-6	1,15	-5	1,82	-5	2,89	-5	7,95	-5	5,19	0,5
<b>RLi6</b>	-5	1,13	-5	1,76	-5	2,90	-6	7,97	-6	5,19	0,5
<b>RLi7</b>	-5	1,31	-5	1,76	-5	2,92	-6	7,96	-6	5,38	0,5
<b>RLN</b>	-5	1,18	-5	1,84	-5	2,86	-5	8,30	-6	5,19	0,5
<b>RP1</b>	-5	1,19	-5	1,82	-6	2,95	-6	8,23	-6	5,38	0,5
<b>RBi1</b>	-5	1,19	-5	1,88	-5	2,86	-6	8,07	-6	5,19	0,5

En el apartado VI.1.1 (anexo VI) se ha calculado la variabilidad del instrumento de medida obteniéndose una desviación estándar de 0,5, por lo tanto, las diferencias entre los distintos porcentajes de aditivo, no son significativas estadísticamente, ya que, como se puede observar en la tabla 4.3, las variaciones entran dentro del rango de variabilidad del equipo. De este modo, la propiedad no se ve afectada por la adición de estos aditivos.

Por lo tanto, se puede concluir que los aditivos formados a partir de lignina no afectan al punto de obstrucción de filtro en frío para estas cantidades aditivadas sobre biodiésel de soja. La viscosidad cinemática tampoco varía para los distintos aditivos, tanto los valores de la viscosidad cinemática como sus medias y desviaciones estándar pueden observarse en la tabla A-VI.9 (anexo VI).

#### **4.3 Estudio de la influencia de los aditivos a partir de glicerina sobre las propiedades del biodiésel.**

Para estudiar la influencia de cada aditivo se prepararon las muestras de biodiésel adicionando cuatro porcentajes distintos de cada aditivo, como en el caso de los aditivos anteriores. Se realizaron muestras con un peso total de 60 gramos. A continuación, se muestran los resultados correspondientes a las muestras aditivadas con los aditivos obtenidos a partir de glicerina tanto comercial como procedente de la producción de biodiésel.

#### 4.3.1 Estudio de la influencia de los aditivos a partir de glicerina sobre la estabilidad a la oxidación

Los aditivos obtenidos a partir de glicerina también afectan a la estabilidad de la oxidación del biodiésel. Los resultados de estos aditivos sobre dicha propiedad del biodiésel se muestran en la tabla 4.4.

*Tabla 4.4 Estabilidad de la oxidación aditivos derivados de glicerina*

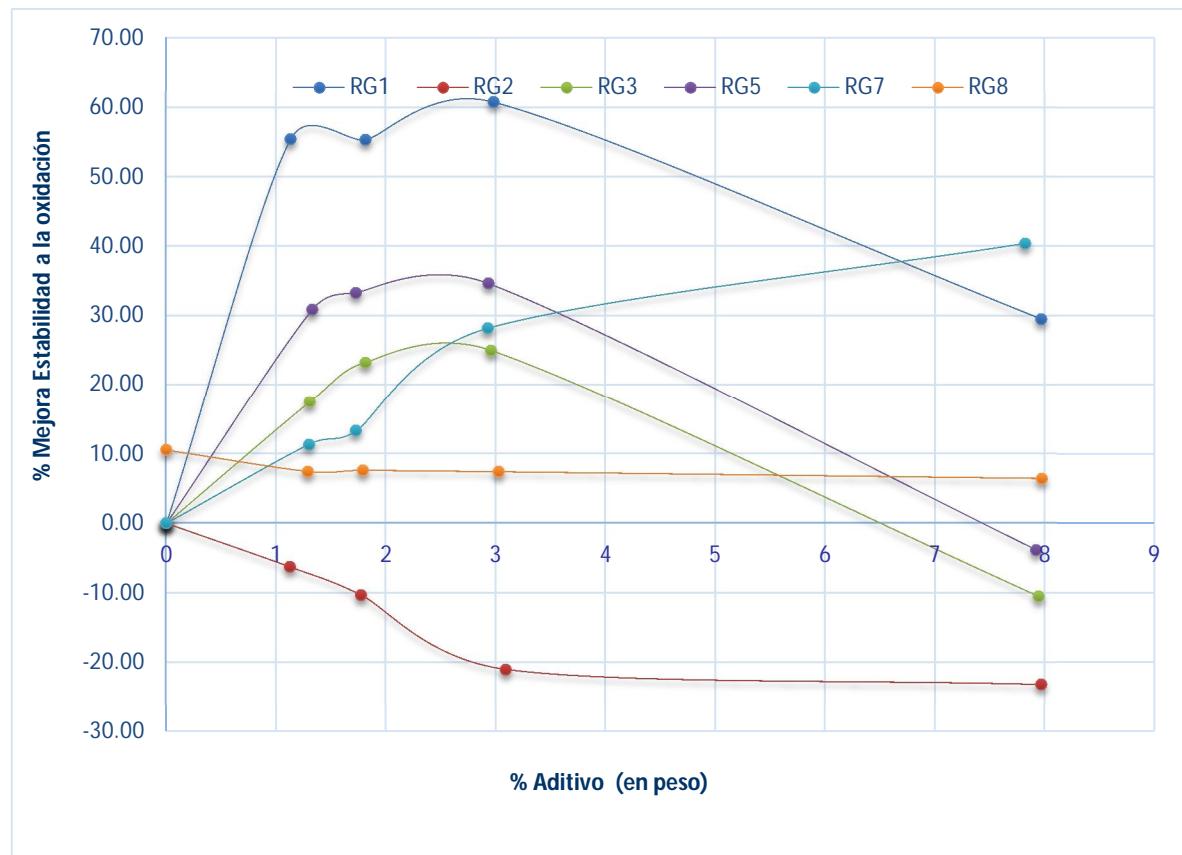
	Estabilidad a la oxidación (OXY) [min]												
	0% aditivo	≈ 1% aditivo			≈ 1,8% aditivo			≈ 3% aditivo			≈ 8% aditivo		
		% real	OXY	% mejora OXY	% real	OXY	% mejora OXY	% real	OXY	% mejora OXY	% real	OXY	% mejora OXY
<b>RG1</b>	11,01	1,13	17,11	55,40	1,81	17,10	55,31	2,98	17,70	60,76	7,96	14,26	29,52
<b>RG2</b>	11,01	1,13	10,32	-6,27	1,85	9,88	-10,26	3,09	8,70	-20,98	7,96	8,46	-23,16
<b>RG3</b>	14,41	1,30	16,93	17,49	1,81	17,76	23,25	2,95	18,01	24,95	7,94	12,90	-10,48
<b>RG5</b>	14,41	1,33	18,86	30,88	1,72	19,21	33,31	2,93	19,40	34,63	7,92	13,86	-3,82
<b>RG7</b>	16,33	1,30	18,18	11,33	1,73	18,50	13,29	2,92	20,93	28,17	7,82	22,93	40,42
<b>RG8</b>	10,55	1,29	7,45	-29,37	1,79	7,60	-27,96	3,02	7,41	-29,76	7,97	6,45	-38,86

En la tabla anterior, tabla 4.4, se puede observar que los aditivos formados mediante catalizador ácido presentan mejores resultados que los formados con catalizador básico. Los aditivos RG2 y RG8, preparados en medio básico, empeoran la estabilidad a la oxidación del biodiésel. En el caso de los aditivos RG4 y RG6, producidos en medio básico, no se obtuvieron datos para estos experimentos, tal y como se puede comprobar en la tabla 4.4. Tras la eliminación del disolvente en el acondicionamiento de dichos aditivos, se elimina la muestra en su totalidad. Esto podría ser debido a que el catalizador básico no favorece la rotura del doble enlace de la acetona, y por lo tanto, no se consigue formar ninguno de los compuestos esperados.

Los resultados obtenidos para dichos aditivos se muestran gráficamente en la figura A-VI.2. El aditivo que consigue aumentar en mayor medida la estabilidad a la oxidación es el RG1, formado a partir de glicerina y acetato de metilo.

Debido a que el valor de estabilidad a la oxidación para el biodiésel sin aditivar no es el mismo para todos casos, para poder comparar los resultados de una manera más

fiable, se representa el porcentaje de la mejora de dicha propiedad respecto a su valor inicial para el biodiésel sin aditivar. Estos porcentajes se pueden observar en la figura 4.43



*Figura 4.3 % Mejora de la estabilidad a la oxidación del biodiésel con distintos aditivos a partir de glicerina en función de la cantidad de aditivo añadido*

Como se ha comentado anteriormente, el aditivo RG1 es el que obtiene la mayor mejora de la estabilidad a la oxidación, alcanzando un 60 % de mejora en la adición de un 3% de aditivo. Por otro lado, el aditivo RG7 presenta también una mejora significativa (30% de mejora con un 3% de aditivo). A la vista de los resultados, se observa que se obtienen mejores resultados cuando se emplea acetato de metilo en lugar de acetona para llevar a cabo la reacción.

Como se puede observar en la figura anterior, algunos de los aditivos experimenta una mejora hasta un porcentaje de aditivo, en torno al 3.5%, a partir del cual un aumento en el porcentaje de aditivo provoca un empeoramiento de la estabilidad a la oxidación, incluso por debajo del valor de la estabilidad a la oxidación del

biodiésel sin aditivar. El aumento de la concentración de compuestos con dobles enlaces empeora dicha propiedad ya que los compuestos son fácilmente oxidables debido a sus dobles enlaces. Esta tendencia se ha observado en otros proyectos realizados en el grupo, donde se ha estudiado la estabilidad de la oxidación para diferentes aditivos sintéticos.

Sin embargo otros, como el RG7, al aumentar el porcentaje de aditivo, aumenta la mejora en la estabilidad a la oxidación.

En conclusión, aunque varios aditivos, producidos a partir de glicerina, mejoran la estabilidad a la oxidación del biodiésel, si se compara los resultados obtenidos con los de los aditivos de lignina, estos resultados son menos efectivos. Los resultados se comparan en la tabla 4.5.

*Tabla 4.5 Comparación de los aditivos con mayor mejora en la estabilidad a la oxidación*

Aditivo	% Mejora OXY (3% de aditivo)
<b>RLi4</b>	134.94%
<b>RLi7</b>	104.84 %
<b>RG1</b>	60.76%
<b>RG5</b>	34.63%
<b>RG7</b>	28.17%

En la tabla 4.5 se puede ver que la mejora en la estabilidad a la oxidación del biodiésel es mucho mayor para algunos de los aditivos formados a partir de lignina (RLi4, RLi7). Sin embargo, siendo que la producción de biodiésel va a seguir generando glicerina, y esta glicerina cada vez está más devaluada, debido a los excedentes generados en la última década. La obtención de aditivos a partir de la glicerina, es un camino muy interesante, ya que se podría integrar en el proceso de producción del biodiésel, pudiendo resultar más rentable y factible respecto a los otros aditivos, desde el punto de vista industrial de este sector.

#### 4.3.2 Estudio de la influencia del aditivo a partir de glicerina sobre el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF) y viscosidad cinemática

Las muestras se han analizado de la misma manera que para los aditivos a partir de lignina y residuos que la contienen. Los resultados obtenidos para los aditivos obtenidos a partir de glicerina se muestran en la tabla 4.6.

*Tabla 4.6 Punto de obstrucción de filtro en frío para aditivos derivados de glicerina*

	0% aditivo	≈ 1% aditivo		≈ 1,8% aditivo		≈ 3% aditivo		≈ 8% aditivo		Media	Desviación estándar
		POFF	% real	POFF	% real	POFF	% real	POFF	% real		
<b>RG1</b>	-6	1,13	-6	1,81	-6	2,98	-7	7,96	-7	-6,38	0,5
<b>RG2</b>	-5	1,13	-6	1,85	-6	3,09	-6	7,96	-5	-5,58	0,5
<b>RG3</b>	-6	1,30	-6	1,81	-6	2,95	-6	7,94	-6	-6	0
<b>RG5</b>	-6	1,33	-6	1,72	-6	2,93	-5	7,92	-6	-5,79	0,5
<b>RG7</b>	-5	1,30	-5	1,73	-5	2,92	-6	7,82	-6	-5,38	0,5
<b>RG8</b>	-5	1,29	-5	1,79	-5	3,02	-5	7,97	-4	-4,78	0,5

La desviación estándar de la medida del punto de obstrucción de filtro en frío es de 0,5, por lo tanto los datos se encuentran dentro de esta variación. De este modo, tal y como muestran los resultados de dicha tabla, tabla 4.6, la adición de estos aditivos no afectan al punto de obstrucción de filtro en frío del biodiésel para las cantidades de aditivo estudiadas.

Las medidas de la viscosidad cinemática para cada porcentaje de aditivo se puede observar en la tabla A-VI.10 (anexo VI). En el apartado VI.1.1 (anexo VI) se puede comprobar que el instrumento de medida de la viscosidad cinemática tiene una desviación estándar de 0,04. Por lo tanto, estas pequeñas variaciones en las medidas para los distintos porcentajes de aditivo añadido entran dentro del rango de variabilidad del equipo. Por consiguiente, se puede concluir que los compuestos formados a partir de glicerina en este trabajo, no afectan a la obstrucción de filtro en frío ni a la viscosidad cinemática.

## 4.4 Estudio de la influencia de aditivo mixto

Como se ha podido observar en los apartados anteriores, se han conseguido mejoras en la estabilidad a la oxidación del biodiésel tanto con los aditivos formados a partir de lignina como con los formados a partir de glicerina. Sin embargo, las mejoras más significativas se han obtenido a partir de los aditivos producidos con lignina.

Por otro lado, ninguno de los aditivos a partir de lignina o compuestos con contenido en lignina, ni de los productos obtenidos a partir de la glicerina ha permitido modificar de una forma significativa el punto de obstrucción de filtro en frío.

Como último objetivo de este proyecto, se planteó estudiar, a través de la mezcla de productos, un aditivo mixto que pudiera mejorar tanto las propiedades frías como la estabilidad a la oxidación del biodiésel. La idea inicial era utilizar el aditivo derivado de la lignina que más incrementase la estabilidad a la oxidación, junto con el aditivo procedente de la glicerina que produjera una mejora en las propiedades frías, como se podía prever en función de resultados previos obtenidos en el grupo. Al no obtenerse un resultado adecuado en los derivados de la glicerina, se utilizó el producto obtenido en otro proyecto paralelo, en el cual se obtenía una mejora significativa en el punto de obstrucción de filtro en frío del biodiésel (hasta 5.5 °C al adicionar un 3% de aditivo en peso), junto con el mejor de los aditivos para la estabilidad a la oxidación obtenido en este proyecto. Se mezclaron dichos aditivos con el objetivo de comprobar si se mantenían las mejoras individuales o si por el contrario, existía algún tipo de interacción entre ellos. Este aditivo, es una mezcla de acetatos de glicerina obtenido a partir de la glicerina obtenida como subproducto en el proceso de producción de biodiésel. El aditivo de acetatos de glicerina, se denomina "B", mientras que el aditivo producido a partir de lignina, se denomina "L".

### 4.4.1 Influencia del aditivo mixto sobre la estabilidad a la oxidación

Los resultados de los valores obtenidos para la estabilidad a la oxidación del biodiésel cuando se adiciona dicho aditivo mixto se recogen a continuación en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Estabilidad de la oxidación aditivo mixto

Aditivos	%Aditivo L	%Aditivo B	%Total	OXY	%Mejora OXY
<b>BLANCO</b>	0	0	0	10,55	0
<b>AD1-1(25%L-75%B)</b>	0,38	1,06	1,44	7,81	-25,97
<b>AD1-2(50%L-50%B)</b>	0,75	0,76	1,51	9,53	-9,67
<b>AD1-3(75%L-25%B)</b>	1,13	0,38	1,50	12,03	14,03
<b>AD3-1(25%L-75%B)</b>	0,76	2,27	3,03	8,73	-17,25
<b>AD3-2(50%L-50%B)</b>	1,50	1,51	3,02	11,21	6,26
<b>AD3-3(75%L-25%B)</b>	2,27	0,77	3,04	15,63	48,15
<b>AD8-1(25%L-75%B)</b>	2,02	6,00	8,02	14,21	34,69
<b>AD8-2(50%L-50%B)</b>	4,00	4,01	8,01	17,11	62,18
<b>AD8-3(75%L-25%B)</b>	5,95	2,00	7,95	22,2	110,43

Como se ha comprobado anteriormente el aditivo derivado de la lignina mejora notablemente la estabilidad a la oxidación del biodiésel. En cambio, el aditivo de acetatos de glicerina empeora dicha propiedad, para la adición de un 3% de aditivo B el empeoramiento producido es del 30%[43].

Se ha realizado un estudio de influencia paramétrica mediante el programa *Desing Expert*, (anexo VI) con el objetivo de comprobar si estadísticamente existe una influencia de los distintos aditivos sobre la estabilidad a la oxidación. Los resultados de este estudio confirman las observaciones empíricas, y se obtiene que el aumento en el porcentaje de aditivo a partir de lignina añadido al biodiésel afecta positivamente, mejorando la estabilidad a la oxidación; en cambio, el aditivo de acetatos de glicerina afecta negativamente, empeorando dicha propiedad. Por lo tanto, debido al comportamiento antagónico de ambos aditivos, se analizan conjuntamente. Como resultado de este análisis, se puede observar en la figura A-VI.1 (anexo VI) que para porcentajes pequeños de aditivos, cuando la cantidad de aditivo de lignina añadido es menor que el aditivo de acetatos de glicerina, empeora la estabilidad a la oxidación. Sin embargo, en porcentajes altos de aditivos, aunque la cantidad de aditivo de lignina sea menor que el otro aditivo, se observa una mejoría en la estabilidad a la oxidación del biodiésel. La concentración de aditivo formado a partir de la lignina es el determinante en la mejora de la estabilidad a la oxidación ya que como se puede comprobar mediante *Desing Expert*, la correlación entre el porcentaje de este aditivo y el porcentaje de mejora de la estabilidad a la oxidación es prácticamente uno.

De esta manera, se determina que no tiene sentido la adición de este aditivo mixto en cuanto a esta propiedad de estabilidad a la oxidación ya que el efecto conseguido cuando se añade solamente el primer aditivo (adicivo a partir de lignina) es considerablemente mejor.

#### **4.4.2 Influencia del aditivo doble sobre la obstrucción de filtro en frío (POFF) y viscosidad cinemática**

Para las mismas muestras anteriores, se ha analizado la influencia de los aditivos tanto sobre el punto de obstrucción de filtro en frío del biodiésel así como sobre la viscosidad cinemática. Los resultados y las cantidades añadidas al biodiésel de cada uno de los aditivos se recogen en la tabla 4.8.

*Tabla 4.8 Punto de obstrucción de filtro en frío y viscosidad cinemática de aditivos dobles*

	%Aditivo L	%Aditivo B	%Total	POFF	Viscosidad cinemática [cSt]
<b>BLANCO</b>	0	0	0	-5	4,00
<b>AD1-1 (25%L-75%B)</b>	0,38	1,06	1,44	-6	3,99
<b>AD1-2 (50%L-50%B)</b>	0,75	0,76	1,51	-5	4,04
<b>AD1-3 (75%L-25%B)</b>	1,13	0,38	1,50	-6	4,02
<b>AD3-1 (25%L-75%B)</b>	0,76	2,27	3,03	-5	3,99
<b>AD3-2 (50%L-50%B)</b>	1,50	1,51	3,02	-6	3,99
<b>AD3-3 (75%L-25%B)</b>	2,27	0,77	3,04	-6	4,00
<b>AD8-1 (25%L-75%B)</b>	2,02	6,00	8,02	-6	4,04
<b>AD8-2 (50%L-50%B)</b>	4,00	4,01	8,01	-6	4,01
<b>AD8-3 (75%L-25%B)</b>	5,95	2,00	7,95	-6	4,02
<b>Desviación estándar</b>				0.5	0.02

Se puede observar que la adición al biodiésel de la combinación de estos aditivos no modifica ni el punto de obstrucción de filtro en frío ni la viscosidad cinemática en los porcentajes de adición estudiados. En la tabla 4.8 se pueden ver las medias y desviaciones estándar de cada una de las propiedades y se puede comprobar que las pequeñas variaciones que se observan se encuentran dentro del rango de variabilidad del propio equipo de medida.

Sin embargo, como se comprobó anteriormente el aditivo de acetatos de glicerina utilizado para el aditivo doble mejora el punto de obstrucción de filtro en frío en

5.5°C, cuando se utiliza sin mezclar, en un biodiésel de girasol. Por lo tanto, se puede pensar que estos aditivos afecten de manera distinta a cada tipo de biodiésel. Si se observa la tabla A-II.1 (anexo II) donde se muestra la composición de distintos aceites se puede comprobar que el porcentaje de compuestos insaturados para el aceite de girasol es mayor que para el aceite de soja. El porcentaje de compuestos insaturados afecta a la viscosidad y al punto de obstrucción de filtro en frío, por lo tanto éste podría ser un motivo del diferente efecto en el POFF de dicho aditivo.

Como se ha comentado anteriormente, la estabilidad a la oxidación y el punto de obstrucción de filtro en frío son, en algunos casos, dos propiedades antagónicas, al conseguir una mejora en la estabilidad a la oxidación, se produce un empeoramiento del punto de obstrucción de filtro en frío, por lo tanto hay que llegar a un compromiso entre ambos aditivos.

## 4.5 Caracterización de muestras

Finalmente, para poder comprender en mayor medida los resultados obtenidos para las diferentes propiedades estudiadas del biodiésel, se analizan cromatográficamente todos los aditivos obtenidos. De este modo, se puede determinar qué compuestos predominan en los mismos y poder obtener alguna conclusión relevante a cerca de qué tipos de compuestos pueden influir en mayor o menor medida en dichas propiedades.

### 4.3.1 Caracterización de aditivos derivados de lignina

Los resultados correspondientes al estudio de la composición de los aditivos obtenidos a partir de lignina están recogidos en las tablas A-VI.13 -A-VI.22 (anexo VI). En dichas tablas se puede observar que todos los aditivos derivados de la lignina contienen compuestos con grupos fenólicos; los principales que han sido analizados se describen a continuación en la tabla 4.9.

*Tabla 4.9 Compuestos mayoritarios (adicivo lignina)*

Compuesto	Tiempo de retención
-----------	---------------------

Fenol, 4-metil-	34,781
Fenol, 2-metoxi-	38,186
Fenol, 4-ethyl-	43,294
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	54,043
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	60,961
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,321

Dentro de los estudios a cerca de tratamientos de lignina, y su posterior caracterización, se encuentran diversos trabajos acerca de la formación de fenoles a partir de la pirolisis de la lignina, y de tratamientos hidrotérmicos de ésta. Entre ellos, cabe destacar el estudio realizado por C. Peng y cols.[50], en cuyo trabajo se caracterizó el líquido de pirólisis obteniendo principalmente 2-metoxi-fenol, 2-metoxi-4-etil-fenol, 3-metil-fenol y 2,6-dimetoxi-fenol. También resaltar a S.Kang y cols.[44]que caracterizaron la lignina tras someterla a un proceso hidrotérmico y obtuvieron bio-aceites y compuestos fenólicos en su mayoría (alrededor del 80 % de compuestos fenólicos). Como se puede comprobar en la tabla 5.9 los compuestos mayoritarios coinciden con los obtenidos en el caso de nuestros aditivos.

Como se ha comentado anteriormente, los aditivos RLi4, RLi5, RLi6 y RLi7 se han formado en las mismas condiciones de reacción. Si se observa el análisis cromatográfico para cada uno de ellos en las tablas A.VI.16 – A.VI.19 (anexo VI), se puede comprobar que los compuestos mayoritarios coinciden entre los distintos aditivos.

Con los resultados de los análisis cromatográficos, se ha realizado un estudio estadístico (anexo VI) para comprobar la influencia de cada uno de estos compuestos sobre el porcentaje de mejora en la estabilidad a la oxidación (única propiedad, entre las estudiadas, afectada por los aditivos). Analizando los resultados obtenidos en *Desing Expert*, se observa que los compuestos que mayor influencia tienen sobre la mejora de la estabilidad a la oxidación son el 4-etil-2-metoxifenol y el 2-metoxifenol. El compuesto 4-etil-2- metoxifenol representa entre un 15% y un 20% de total de compuestos, dependiendo de cada aditivo, mientras que el 2-metoxifenol representa entre un 30% y un 40%. En las figuras A-VI.2 y A.VI.3 (anexo VI) se muestra la relación entre el porcentaje de cada compuesto y la mejora sobre la estabilidad a la oxidación del biodiésel para cada aditivo.

#### 4.3.2 Caracterización de muestras con aditivos derivados de la glicerina

Los resultados correspondientes al estudio de la composición de los aditivos obtenidos a partir de la glicerina se pueden observar en las tablas A-VI.24 - A-VI.30 (anexo VI). Los principales compuestos quedan resumidos en la tabla 4.10.

*Tabla 4.10 Compuestos mayoritarios (adicivo glicerina)*

Compuesto	Tiempo de retención
3-Penten-2-ona, 4-metil-	12,421
Etanotioamida	35.962
2-Cyclohexen-1-ona, 3,5,5-trimetil	39,621
1-Pirazol,4,5-dihidro-5,5-dimetil	39,811
2-Propanone,1-(3,3,5-trimetil)	61,441
Ácido 9-octadecenoico	105,794

En las reacciones de la RG1 a la RG4, que se forman los aditivos con glicerina comercial, se puede comprobar, si se observan las tablas A-VI.24 y A-VI.27, que la mayoría de compuestos formados son cetonas. En cambio, en las reacciones RG5, RG6 y RG7, la glicerina empleada es glicerina de proceso procedente de la producción de biodiésel, y en estos casos se puede observar que además de las citadas cetonas, contiene distintos ácidos carboxílicos, entre ellos el ácido oleico (ácido 9-octadecenoico), provenientes de proceso de producción de biodiésel. Al tratarse de un ácido con insaturaciones, podría influir negativamente en la estabilidad a la oxidación.

Anteriormente, se ha comprobado que los aditivos que tienen mejoras más significativas de la estabilidad a la oxidación son el RG1 y RG7, ambos obtenidos empleando acetato de metilo como reactivo y en medio ácido. Sin embargo, en el caso del aditivo RG1 se emplea como materia prima glicerina comercial, mientras que en el RG7, glicerina de proceso, es por eso, que en la caracterización de este aditivo se observan tantos ácidos carboxílicos. Por lo tanto, si se realizara un proceso previo a la glicerina para eliminar dichos ácidos, se esperaría obtener un aditivo similar al obtenido con la glicerina comercial.

Finalmente, al igual que en los apartados anteriores, se ha realizado un análisis de influencia paramétrica en el programa Desing Expert para comprobar la relación entre los compuestos obtenidos al tratar la glicerina y la mejora de la estabilidad a la oxidación. En las figuras A-VI.4 y A-VI.5 (anexo VI) se puede observar que los compuestos como la etanotiamida y 3-penten-2-ona favorecen la estabilidad a la oxidación al aumentar el porcentaje de cada uno de estos compuestos adicionados al biodiésel.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden extraer del presente proyecto son las siguientes:

- Se ha realizado un tratamiento a altas presiones y temperaturas de dos tipos de compuestos: lignina y residuos que la contienen, y glicerina, tanto pura, como procedente del proceso de producción de biodiésel. Los productos obtenidos pueden adicionarse directamente al biodiésel para mejorar alguna de las propiedades del mismo. Como resultado de este proyecto se han obtenido unas fracciones derivadas del tratamiento termoquímico de la lignina, que permiten incrementar de forma sustancial los resultados de estabilidad a la oxidación del biodiésel. Se han obtenido mejoras significativas en la estabilidad a la oxidación del biodiésel, superiores al 150% dentro del porcentaje máximo (3.5% aditivo en peso) permitido por la norma UNE-EN 14214(3.5% de aditivo en peso). El aditivo que presenta la mejora más significativa sobre la estabilidad a la oxidación es el formado a partir del tratamiento hidrotérmico de lignina, utilizando agua y butanol como solventes. Por otro lado, se ha observado que ninguno de los aditivos formados modifica el punto de obstrucción de filtro en frío ni la viscosidad cinemática.
- Se han realizado análisis cromatográficos de cada uno de los dos tipos de aditivos. Se ha comprobado que los aditivos formados a partir de lignina y residuos que la contienen, están formados en su mayoría por compuestos fenólicos. Estos compuestos son los que producen el comportamiento antioxidante de estos aditivos.  
En los aditivos formados a partir de la glicerina se observan que los compuestos mayoritarios son cetonas. Dichas cetonas podrían interrumpir la reacción en cadena para la oxidación del biodiésel, debido a que contengan algún hidrógeno lábil, que al radical peróxido le resulta más fácil de obtener que el hidrógeno del aceite graso o éster. La formación de aditivos a partir de la glicerina es una vía muy interesante, ya que se podría integrar en el proceso de producción del biodiésel, resultando éste más rentable desde el punto de vista económico.

- Se ha adicionado al biodiésel un aditivo mixto con el fin de mejorar tanto la estabilidad a la oxidación como el punto de obstrucción de filtro en frío del biodiésel. Sin embargo, únicamente se ha conseguido mejorar la estabilidad a la oxidación en alguno de estos puntos. Esta mejora es inferior a la mejora que se experimenta dopando el biodiésel exclusivamente con el aditivo óptimo de lignina, debido a que existe una interacción entre ambos aditivos.

## 6. TRABAJOS FUTUROS

Como consecuencia de los resultados obtenidos tras el estudio realizado surgen distintas vías de estudio a realizar en trabajos futuros:

- Formación de aditivos para la mejora de la estabilidad a la oxidación a partir de distintos materiales que contengan componentes fenólicos, como por ejemplo, residuos cerveceros (polifenílicos), o residuos vinícolas.
- Ampliación de las analíticas de los aditivos procedentes de la lignina, con el fin de poder generar aditivos con la composición más adecuada.
- Ampliación del estudio realizado sobre la obtención de aditivos de la glicerina. Estudio de la reacción con nuevos catalizadores.