

ANEXOS

ANEXO I ANTECEDENTES

En primer lugar, se describen los antecedentes del tema tratado en el presente proyecto, introduciendo el concepto de biocarburantes y biocombustibles, para posteriormente centrarse en el biodiésel. Se explicarán las bases químicas de su obtención y sus propiedades más significativas. Así mismo se intentará dar una perspectiva global del papel que comienza a jugar como combustible alternativo.

I.1 Biocarburantes y biocombustibles

Los biocombustibles se dividen en dos grandes grupos: primarios y secundarios. A su vez, los secundarios se dividen en primera, segunda y tercera generación[45].

➤ Biocombustibles primarios

Son aquellos biocombustibles que se emplean sin que se les haya sometido a ningún tratamiento químico previo a su uso, por ejemplo biomasa sin procesar.

➤ Biocombustibles secundarios

Estos son biocombustibles primarios que han sido procesados. Tiene múltiples aplicaciones, incluyendo el transporte y procesos industriales a altas temperaturas. La principal diferencia entre los biocombustibles secundarios de primera, segunda y tercera generación son principalmente las materias primas. Los de primera generación compiten con cultivos destinados a la alimentación. Sin embargo, los de segunda generación evitan dichas materias primas, y por último, los de tercera generación, aún en desarrollo, emplean microorganismos y algas marinas como materias primas.

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

El planteamiento del uso de biocarburantes aparece en el momento que se desarrollan los motores de combustión, pero sin embargo, no se comienzan a

desarrollar dichos biocarburantes hasta los años 80. La idea de usar aceites vegetales como combustible para los motores surge con el primer modelo de motor diesel diseñado para funcionar con aceites vegetales, desarrollado por el ingeniero Rudolf Diesel en torno a 1893. Al mismo tiempo, el estadounidense Henry Ford creó los primeros automóviles que funcionaban con bioetanol. Ambos proyectos fueron abandonados debido a diversas causas. En primer lugar, con la entrada del petróleo en el mercado, al tratarse de un combustible barato, eficiente y fácilmente disponible, se utilizó como combustible mayoritario en los motores diesel uno de sus derivados, el diésel. Por otro lado, el etanol se extraía de una materia prima de elevado valor en el mercado, el maíz, y cuyo transporte y almacenamiento tiene ciertas dificultades. Por estos motivos principalmente se desestimó el uso de estos biocarburantes en dicha época.

Pasados los años, como consecuencia de las diversas crisis del petróleo que tuvieron lugar durante los años 70, las políticas energéticas que se llevaron a cabo favorecieron la búsqueda de alternativas al petróleo fomentando el desarrollo de los biocarburantes.

I.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. La producción en la Unión Europea para los distintos países se puede observar en la tabla A-I.1, donde los datos corresponden con miles toneladas de biodiésel producidas en cada país.

Tabla A-I.1 Producción de biodiésel en la Unión Europea 2012[46]

País	kilo Toneladas
Alemania	4968
España	4391
Países bajos	2517
Francia	2456
Italia	2310
Polonia	884
Grecia	812
Bélgica	770
Reino Unido	574
Austria	535
Portugal	483
Republica Checa	437
Bulgaria	408
Finlandia	340
Rumania	277
Dinamarca	250
Suecia	182
Hungría	158
Letonia	156
Eslovaquia	156
Lituania	130
Eslovenia	113
Estonia	110
Irlanda	76
Chipre	20
Luxemburgo	20
Malta	5
Total	23538

Alemania continúa siendo el país con mayor producción de biodiésel del mundo. España se mantiene en segundo lugar seguida de Francia. En el caso de España, en el primer semestre de 2013, existían 36 plantas en producción, 22 en construcción y 21 en proyecto[47].

Las plantas de biodiésel en España en 2013 son las representadas en la figura A-I.1 aunque alguna de ellas está parada actualmente.



Figura A-I.1 Plantas Biocarburantes España 2012(datos según BioDieselSpain)[48]

En el mes de julio de 2012, se contabilizaban en Europa 245 plantas de producción de biodiésel, lo que representa un descenso del 13% en el número de instalaciones respecto a 2011. Sin embargo, éste descenso no se corresponde con la capacidad de producción que aumentó un 38% en 2012 hasta alcanzar aproximadamente los 22 millones de toneladas[49]. La causa de este desajuste se debe principalmente a que las plantas que han desaparecido han sido las de menor tamaño. Además, los proyectos de investigación, desarrollo e innovación junto con la experiencia adquirida en estos últimos años, han hecho posible que las instalaciones de biodiésel sean cada vez más productivas[47].

La política arancelaria desarrollada en cada país de la Unión Europea, influye en la producción de éste, ya que la política de subvenciones de algunos países extracomunitarios ha producido que en algunos casos sea más barato importar el combustible que producirlo en el país. España, por su parte, aprobó en 2012 la Orden Ministerial de Asignación de Cantidades de Biodiésel, con la que se pretende regular la entrada de biodiésel extranjero en España, de manera que consigan mejorar el sector. Además, se compromete a la utilización de un 6% en volumen de éstos en las mezclas con carburantes en gasolineras[50]. Según la norma EN590, la mezcla de biocarburantes con carburantes producidos a partir de petróleo en proporciones menores al 7% v/v se considera aditivo, por lo que el biocombustible no tiene que cumplir las normas para carburantes ni llevar etiqueta de

especificación; además, para estos porcentajes no es necesaria ninguna modificación en los motores de los vehículos[51].

Cabe destacar el caso de Alemania, las medidas que se tomaron en los últimos años, donde se redujeron subvenciones relacionadas con la producción de biocarburantes, de modo que la producción disminuyó notablemente con respecto a lo esperado[40]. En otros países, sin embargo, como es el caso de Francia, se desarrollaron políticas basadas en la penalización por contaminar, de manera que se fomentó el uso de biocarburantes. España, por su parte, aprobó en 2012 la Orden Ministerial de Asignación de Cantidades de Biodiésel, con la que se pretende regular la entrada de biodiésel extranjero en España y, de este modo, mejorar el sector. Respecto al grado de cumplimiento de los objetivos en 2012, los biocarburantes comercializados realmente en el mercado español alcanzaron el pasado año una cuota en términos energéticos (volumen de consumo energético) del 6.5% en relación con el gasóleo y del 4.3% en relación con la gasolina, lo que supuso una cuota global del 6.1% en relación con el conjunto de carburantes de automoción.

En la siguiente tabla, tabla A-I.2, se muestra el consumo de biocarburantes, en tep (toneladas equivalentes de petróleo), destinados al transporte realizado por cada país de la Unión Europea durante el año 2012[52].

*Tabla A-I.2 Consumo de biocarburantes destinados al transporte en la Unión Europea
(Datos según EurObserv'ER 2013)*

País	Bioetanol	Biodiésel	Otros biofuel	Total consumo
Alemania	805460	2190767	22093	3018320
Francia	417600	2299800	0	2717400
España	208675	1718649	0	1927324
Italia	98667	1263734	0	1362401
Polonia	144635	755006	0	899641
Reino Unido	38822	499713	0	538535
Suecia	207564	307929	71394	586887
Austria	57124	449024	13414	519562
Bélgica	48366	281026	0	329392
Holanda	123818	202375	0	326193
Portugal	2833	284209	0	287042
Republica Checa	59962	221169	0	281131
Finlandia	85268	169461	0	254729
Dinamarca	70528	159006	0	229534
Rumania	47721	138756	9721	196198
Grecia	0	124606	0	124606
Eslovaquia	23789	76566	502	100857
Irlanda	28710	54665	62	83437
Hungría	27236	30835	23429	81500
Lituania	8707	51810	0	60517
Eslovenia	5290	46337	0	51627
Luxemburgo	1286	45582	119	46987
Letonia	6703	12514	0	19217
Chipre	0	16136	0	16136
Bulgaria	0	9809	0	9809
Estonia	0	0	0	0
Malta	0	0	0	0
Croacia	905	31458	0	32363
Total EU 27	2519669	11440942	140734	14101345

Comparando entre los distintos países que forman la Unión Europea, Alemania sigue liderando el consumo total de biocarburantes (20% del consumo total de la UE). En segundo lugar se encuentra Francia, donde se consume el 18% del total, seguida por España con un consumo del 14% del total. Tal y como se deduce de dichos datos, estos tres países poseen un dominio claro de consumo de biocarburantes frente al resto de países de la Unión Europea.

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 consumidas en 2012, en comparación con las 14 millones de tep consumidas en 2011. En la figura A-I.2 se puede observar la evolución del consumo de biocarburantes en la Unión Europea durante los últimos años. Según estos datos, el aumento en el último año es significativamente menor respecto al 9% o incluso el 20% del aumento en dicho consumo registrado en años anteriores (en 2010 y 2009 respectivamente)[53]

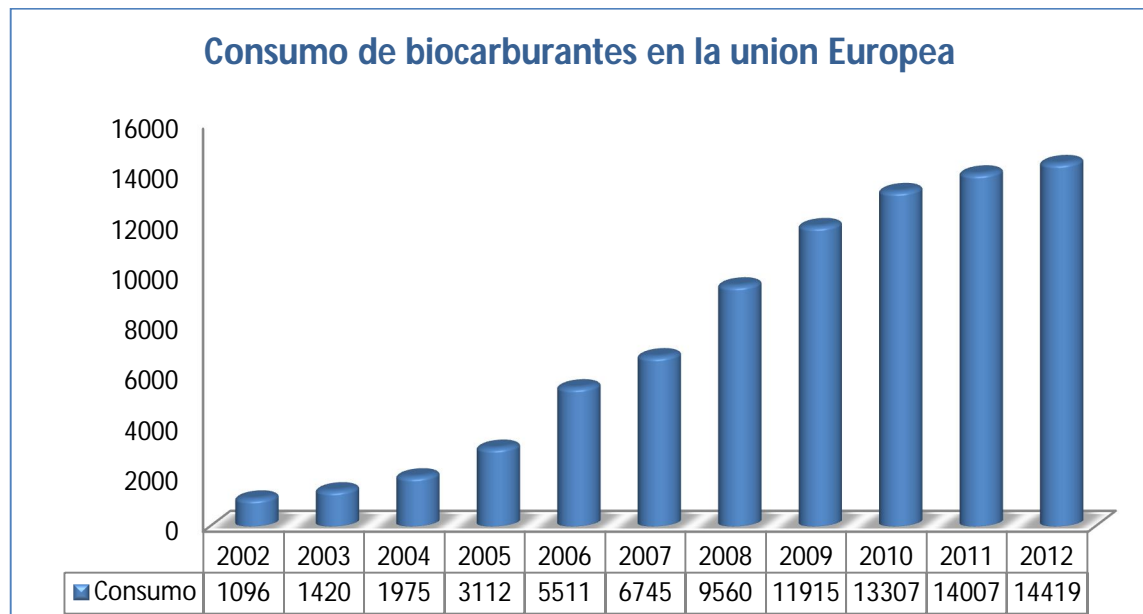


Figura A-I.2 Evolución del consumo de biocombustibles destinados al transporte en la Unión Europea en [ktep][53]

Otro punto a tener en cuenta, aparte de la evolución del consumo de biocarburantes, es la distribución de este consumo en los biocombustibles desarrollados a escala industrial en la Unión Europea. Tal y como se puede observar en la figura A-I.3, sigue existiendo una clara ventaja del consumo de biodiésel, que representa el 79.1% del total, frente al 19.9% de bioetanol y el 0.5% tanto de biogás como de aceite vegetal[53].

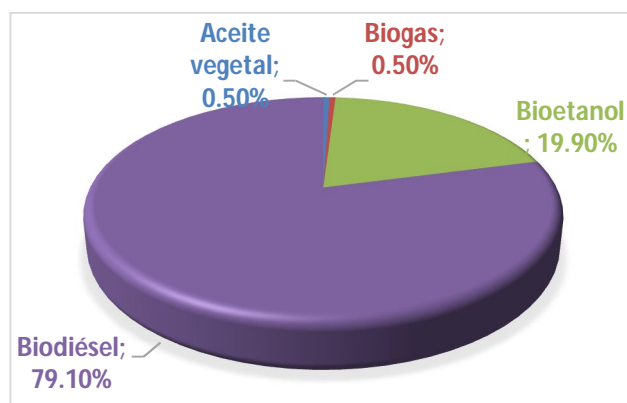


Figura A-I.3 Distribución del consumo europeo de biocarburantes destinados al transporte en 2012 (datos estimados según EurObserv'ER 2013)

En la figura A-I.4, se muestra la evolución del consumo de dicho biocarburante por origen en los últimos años. Según los datos registrados, tal y como muestra la figura, las importaciones de biodiésel han aumentado un 44% en 2012 respecto al año anterior, superando los 1.2 millones de toneladas. Cerca del 90% de todas estas importaciones provinieron directamente de Argentina e Indonesia[54].

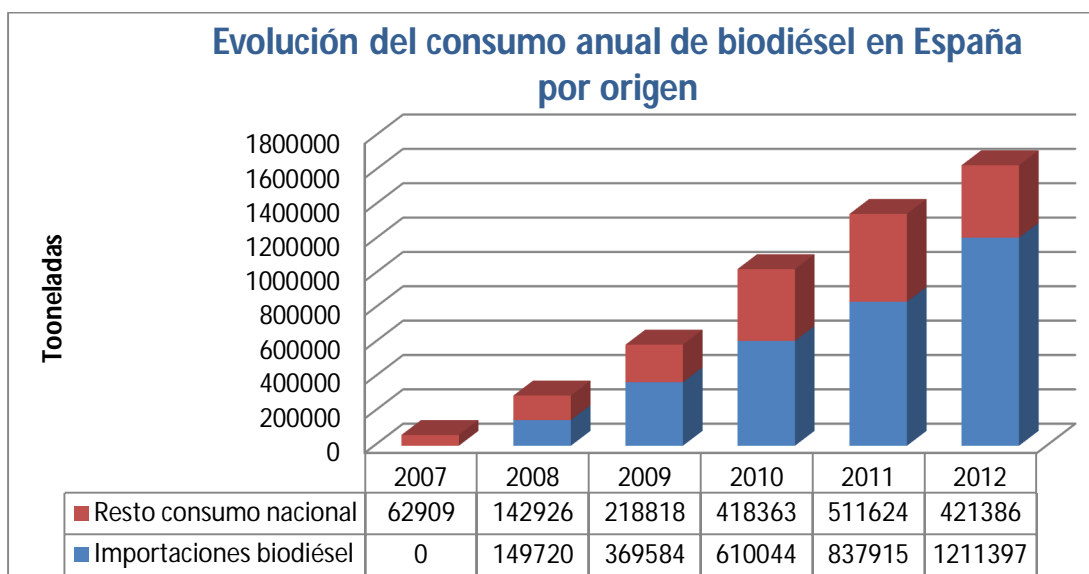


Figura A-I.4 Evolución del consumo en España por origen (en toneladas)

Como se puede observar en la figura A-I.4 la mayor parte del biodiésel consumido es importado y una pequeña parte es de producción nacional.

Por lo que se refiere a los puntos de distribución (biogasolineras) en la siguiente figura, figura A-I.5, se muestra la distribución en España[55].



Figura A-I.5 Distribución de biogasolinas en España en 2013 (BioDieselSpain)

Como se observa en la figura A-I.5 dichos puntos están concentrados en Andalucía, Cataluña y País Vasco principalmente.

I.2 Biodiésel

I.2.1 Definición

El biodiésel es una mezcla de ésteres metílicos derivados de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales, obtenidos de manera mayoritaria por reacción de transesterificación de los mismo con un alcohol de cadena corta (habitualmente metanol, debido principalmente al bajo coste de los mismo y a sus ventajas físicas y químicas, y en menor medida, etanol).

A causa de la distribución mundial existente de reservas de petróleo y el reparto heterogéneo de fuentes convencionales de energías (petróleo, carbón, gas natural) en el planeta, se ha llegado a una situación actual en la que un biocarburante como es el biodiésel, se está utilizando como aditivo e incluso sustituto del combustible diésel, para motores de combustión interna diésel. Sin embargo, no se ha apostado fuertemente por él, aun con las ventajas que ello supone y que se verán detalladamente más adelante.

I.2.2 Propiedades del biodiésel

En la siguiente tabla A-I.3 se refleja una comparación de las propiedades más importantes del biodiésel y de los aceites correspondientes a cada tipo de biodiésel frente a las propiedades del gasóleo en motores de combustión interna[12].

Tabla A-I.3 Comparativa de propiedades entre gasóleo-aceites-biodiésel[56]

Propiedad	Diésel	Aceite de girasol	Biodiésel de girasol	Aceite de colza	Biodiésel de colza
Densidad 15°C; [kg/l]	0.84	0.92	0.89	0.9	0.883
Viscosidad cinemática 37.8 °C; [mm²/s]	3.2	35	4.2	39	408
Número de cetano	45-50	33	47-51	35-40	52
Entalpía de combustión [MJ/kg]	44	39.5	40	-	40
Punto de enturbiamiento [°C]	0-(+3)	-6.6	3	-	-3
Azufre [% en peso]	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Residuo carbonoso [% en peso]	0.2	0.42	0.05	-	-
Punto de inflamabilidad [°C]	63	215	183	200	153

Como se puede observar en la tabla A-I.3, el biodiésel posee un poder calorífico ligeramente inferior al del gasóleo (alrededor de un 10% menor, dependiendo del tipo de aceite empleado). Su viscosidad cinemática es ligeramente superior a la del gasóleo y su densidad es prácticamente similar. Sin embargo, una de las grandes diferencias es que el biodiésel posee un punto de inflamabilidad muy superior al del gasóleo (unos 100°C por encima del punto de destello del gasóleo), lo que lo hace un combustible mucho más seguro para el transporte y almacenamiento. Por otro lado, teniendo en cuenta que el número de cetano es indicativo de la calidad de un combustible, el biodiésel posee un valor ligeramente superior al del gasóleo, así como un mayor poder de lubricación y menor porcentaje de azufre (en forma de residuo carbonoso) que indica su baja toxicidad.

En Europa, es necesario que el biodiésel cumpla ciertas especificaciones en diversos parámetros, con unos rangos determinados, para ser usado como combustible; y esas 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 14214:20013)[15].

Sin embargo, en Estados Unidos la norma que han de cumplir las especificaciones del biodiésel es la ASTM 6751[16]. A continuación, dichas especificaciones se muestran recogidas en la tabla A-I.4.

Tabla A-I.4 Especificaciones establecidas para biodiésel según la norma UNE-EN 14214[15]

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LÍMITES	En EN 14214
			NORMAS UNE-EN
Contenido en éster metílico	%m/m	mínimo 96.5	UNE-EN 14103
Densidad a 15 °C	kg/m ³	860 a 900	UNE-EN ISO 3675; UNE-EN ISO 12185
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /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 azufre	mg/kg	máximo 10.0	UNE-EN ISO 20846; UNE-EN ISO 20884
Residuo carbonoso (sobre el 10% final destilación)	%m/m	máximo 0.30	UNE-EN ISO 10370
Número de cetano		mínimo 51.0	UNE-EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	%m/m	máximo 0.02	
Contenido en agua	mg/kg	máximo 300	UNE-EN ISO 12937
Contaminación total (partículas sólidas)	mg/kg	máximo 24	UNE-EN 12662
Corrosión al cobre (3h a 50 °C)	Escala ASTM	máximo 1b	UNE-EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	horas	mínimo 8.0	UNE-EN 15751; UNE-EN 14112
Índice de acidez	mgKOH/g	máximo 0.50	UNE-EN14104
Índice de Yodo	gl ₂ /100g	máximo 120	UNE-EN 14111
Éster metílico del ácido linolénico	%m/m	máximo 12.0	UNE-EN 14103
Éster metílicos de ácidos poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces)	%m/m	máximo 1	UNE-EN 15779
Contenido en metanol	%m/m	máximo 0.20	UNE-EN 14110
Contenido en monoglicéridos totales	%m/m	máximo 0.80	UNE-EN 14105
Contenido de m. saturados:	mg/kg		
Invierno (1/10 – 31/3)		máximo 1050	
Verano (1/4 – 30/9)		máximo 1350	
Contenido de diglicéridos	%m/m	máximo 0.20	UNE-EN 14105
Contenido de triglicéridos	%m/m	máximo 0.20	UNE-EN 14105
Glicerol libre	%m/m	máximo 0.02	UNE-EN 14105; UNE-EN 14106
Glicerol total	%m/m	máximo 0.25	UNE-EN14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg	máximo 5.0	UNE-EN 14108; UNE-EN 14109; UNE-EN 14538
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	máximo 5.0	UNE-EN 14538
Contenido en fosforo	mg/kg	máximo 5.0	UNE-EN 14107
POFF Invierno (1/10 – 31/3)	°C	máximo -10	UNE-EN 116
POFF Verano (1/4 – 30/9)		máximo 0	

Algunos de los parámetros de calidad más significativos en el biodiésel fijados por la norma, son las propiedades relacionadas con la estabilidad a la oxidación y el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas.

A continuación se detallan otras de las propiedades más relevantes en cuanto a calidad del biodiésel:

➤ **Viscosidad**

La viscosidad cinemática tiene impacto sobre la eficiencia de la inyección y de la combustión. Una viscosidad alta produce una alta resistencia en la bomba de inyección, causando mayores presiones y volúmenes de inyección[57]. Esto provoca un aumento en los tiempos de inyección del combustible, y puede aumentar las emisiones de óxidos de nitrógeno debido al ligero incremento en la temperatura máxima de combustión[58].

El alto valor de viscosidad que presentan los aceites es la principal razón por la que éstos no puedan usarse directamente como combustibles; la reacción de transesterificación de los aceites con metanol hace que se reduzca notablemente el valor de la viscosidad.

La viscosidad del biodiésel depende de su composición. Se ha comprobado que, para ésteres saturados de los ácidos grasos, la viscosidad aumenta con el número de carbonos. Un aumento de insaturaciones provoca un descenso en la viscosidad[59].

➤ **Densidad**

La densidad de los ésteres metílicos depende principalmente de la materia prima que se utilice en la reacción de transesterificación para su obtención. Suele tomar valores entre 0.86-0.88 g/cm³, que son bastante próximos a los del gasóleo, como se ha podido comprobar anteriormente en la tabla A-I.3.

➤ **Punto de inflamación**

El punto de inflamación o “flash point” de una sustancia depende de su volatilidad. Se define como la temperatura más baja, a presión atmosférica, en la que la aplicación de una fuente de encendido hace que el vapor de la sustancia entre en

ignición, y la llama producida se propague a través de la superficie del líquido[60]. Éste es un dato muy significativo del biodiésel, puesto que al aumentar la temperatura puede formarse una mezcla de vapores inflamable en contacto con el aire. Por esta razón, esta propiedad del biodiésel está regulada, garantizando así un transporte y almacenamiento seguro del mismo[61].

El flash point depende, también, de la temperatura de ebullición y, por lo tanto, de la estructura química de la sustancia[62].

➤ **Número de cetano (CN)**

Este parámetro da una idea de la calidad de la combustión durante su ignición. Proporciona información sobre retraso de encendido de un combustible diesel, desde su inyección en la cámara de combustión. Combustibles con alto número de cetano poseen un retraso de encendido más corto, y su combustión empieza justo después de su inyección en el motor. Por su parte, combustibles con un bajo número de cetano tienden a producir autoencendido y tienen mayores emisiones de gases y materia particulada debido a una combustión incompleta. Por lo general el biodiésel tiene un CN mayor que el diésel fósil, lo que se considera una ventaja muy significativa en términos de funcionamiento del motor y emisiones, por lo que los motores que funcionan con biodiésel trabajan con mayor fluidez[63].

Altos valores de CN se han observado en los ésteres de ácidos grasos insaturados, como en el palmítico (C16:0) y en el esteárico (C18:0). Por regla general, se puede decir que cuanto más larga es la cadena de carbono del éster, más alto es el valor de número de cetano. Por el contrario, este valor decrece cuando el nivel de insaturaciones aumenta[58].

➤ **Propiedades frías**

La tendencia de los combustibles diésel a formar cristales, y perder su capacidad de flujo, se suele cuantificar mediante una serie de parámetros experimentales, los cuales se conocen comúnmente con el nombre de propiedades frías. Estos parámetros son: el punto de enturbiamiento (*cloud point*, *CP*), el punto de

congelación (*pour point*, *PP*), el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF; en inglés se denomina *cold filter plugging point*, *CFPP*).

Punto de enturbiamiento: Según la norma internacional EN 23015, se define el punto de enturbiamiento o *cloud point* (CP) como la temperatura a la que empieza a aparecer una nube de cristales de parafina en un líquido, cuando se enfría en condiciones especificadas en dicha norma.

Punto de congelación: Por su parte, la norma española UNE 51106 define el punto de congelación o *pour point* (PP) como la temperatura más baja a la que un aceite puede fluir todavía, cuando se somete a enfriamiento en condiciones normalizadas.

Punto de obstrucción de filtro en frío: La norma UNE-EN 116 define el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF) como la temperatura más alta a la cual deja de pasar, por un equipo estándar de filtración, en un tiempo determinado, un volumen dado de combustible, después de haberlo enfriado en condiciones normalizadas. Es la única de las propiedades frías que tiene límites establecidos por la norma, estos límites difieren en invierno y en verano, siendo en invierno el límite máximo -10°C y en verano 0°C.

I.2.3 Ventajas e inconvenientes

Las propiedades finales del biodiésel dependen de cuatro factores principales: la calidad de la materia prima, la tecnología empleada para la producción, las condiciones de almacenamiento y transporte, y la calidad de los aditivos empleados.

A continuación, se van a resumir las ventajas e inconvenientes actuales del uso de biodiésel como combustible alternativo, en comparación con el diésel convencional procedente del destilado del petróleo.

➤ Ventajas

- Renovable
- Biodegradable (93,3% en 21 días)
- No tóxico
- Reducción de emisiones de gases (CO, CO₂, SO_x, HC, partículas)

- Proporciona mayor autosuficiencia energética en países agroproductores, reduciendo importación de combustibles fósiles
- Mayor poder lubricante (alarga vida del motor y reduce ruido)
- Almacenamiento muy seguro, por su elevada temperatura de inflamación y combustión
- Posible aplicación directa en motores diésel sin modificación de éstos
- Solución a tierras paradas, creando empleo rural
- Mayor poder disolvente (no obstruye conductos del motor)
- Mayor eficiencia que diésel (7 veces mayor, debido a capacidad de autoencendido)

➤ Inconvenientes

- Punto de congelación
- Se generan subproductos que deben ser gestionados
- Costes de producción elevados en comparación con diésel de petróleo
- Poder calorífico inferior que diesel de petróleo
- En determinadas zonas, puede desplazar la producción de tierras destinadas a producir alimentos para consumo humano
- Uso de fertilizantes y productos químicos en campo, aumenta contaminación. NOx
- Utilización como B100, puede ocasionar problemas en juntas y conductos fabricados en caucho o poliuretano, debido a sus propiedades como disolvente
- Escasa estabilidad oxidativa. Dificultad de almacenaje

Una de las ventajas más importantes es la reducción de los gases de emisión, y en concreto, se disminuyen las emisiones netas de CO₂, por lo que ayuda al cumplimiento del Protocolo de Kyoto en lo relativo a la reducción de gases efecto invernadero. La reducción de dichas emisiones no es total, ya que se tiene que tener en cuenta la energía consumida en el proceso de producción de los biocombustibles, por lo que el balance global no es nulo, sino que se emite cierta cantidad de CO₂, pero dicha emisión es menor que la producida con el uso de combustibles derivados del petróleo.

España sigue siendo uno de los países industrializados donde más han aumentado las emisiones desde 1990, a pesar del descenso experimentado por la crisis en el sector industrial. En la figura A-I.6 se puede ver la evolución de las emisiones de gases de efecto invernadero en España en los últimos 20 años.

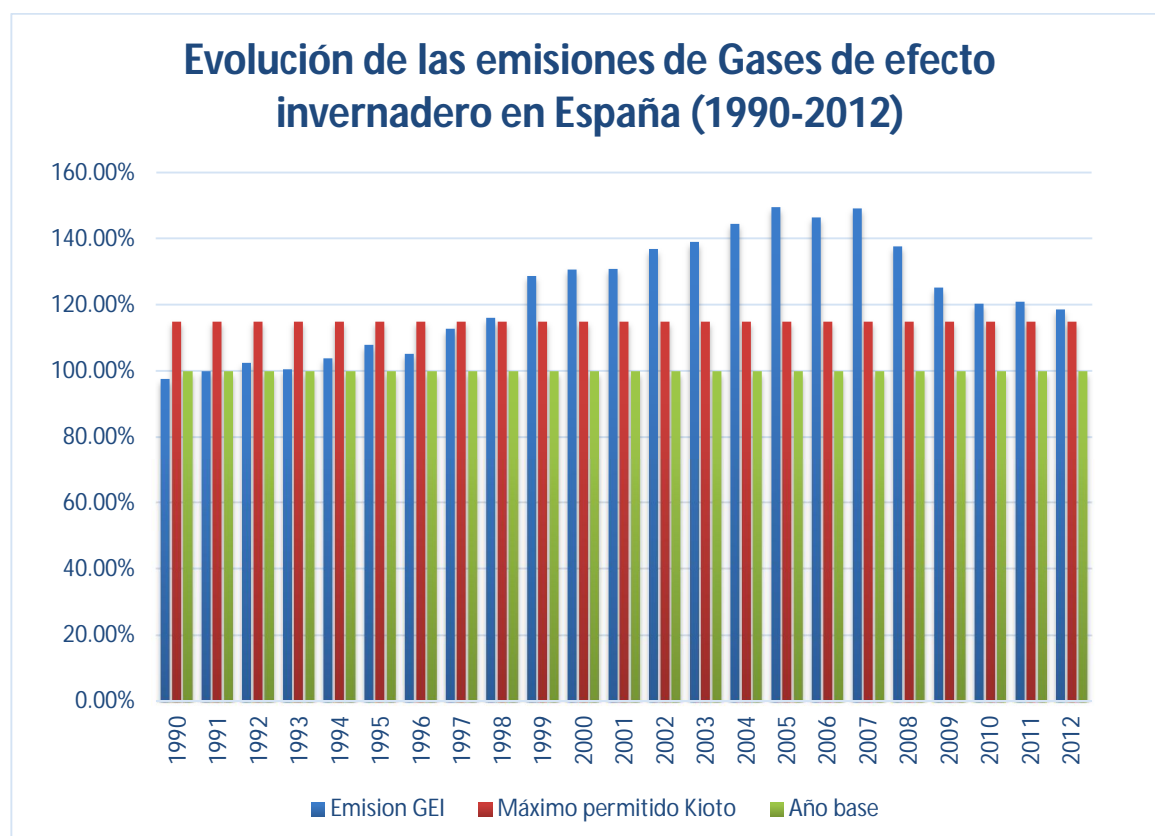


Figura A-I.6 Evolución de los biocombustibles actual y necesario para el cumplimiento de los objetivos[64]

Como se puede observar en la figura A.I.6, las emisiones han disminuido significativamente, sin embargo aun con esa reducción no se cumplen los límites establecidos por el protocolo de Kyoto.

I.2.4 Problemática actual debida al impacto ambiental

▪ Marco medioambiental

En la actualidad, con la creciente necesidad de reducir el impacto ambiental de los combustibles fósiles, los controles sobre las cantidades emitidas en los procesos de combustión son cada vez más rigurosos, tanto en lo referente a sustancias nocivas (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos sin quemar, etc.), como a aquellas que alteran los ciclos naturales, como es el caso de la producción continuada de dióxido de carbono de origen fósil. Por tanto, el uso de combustibles alternativos tienen un efecto positivo ya que se reduce el consumo del petróleo sin aumentar significativamente la cantidad de carbono presente en su ciclo[65].

El transporte es el sector que más emisiones produce. Esto es debido al empleo de combustibles fósiles (98% de la energía consumida) y a la masificación de vehículos en el parque automovilístico mundial. Este continuo crecimiento produce una gran contaminación ambiental, sobre todo en gases como el CO, NO_x, SO_x y CO₂[66]. Por esta razón, este sector tiene una gran influencia tanto en el agotamiento de los recursos como en la contaminación del medio ambiente. Las elevadas emisiones de estos gases, y más en concreto del CO₂, son unas de las responsables del efecto invernadero y el consiguiente calentamiento global progresivo del planeta. En la figura A-I.7 se puede observar las emisiones de gases de efecto invernadero por actividades en el año 2012. Se puede comprobar que la mayor parte de estas emisiones son debidas al sector de la electricidad y al de transporte por carretera.

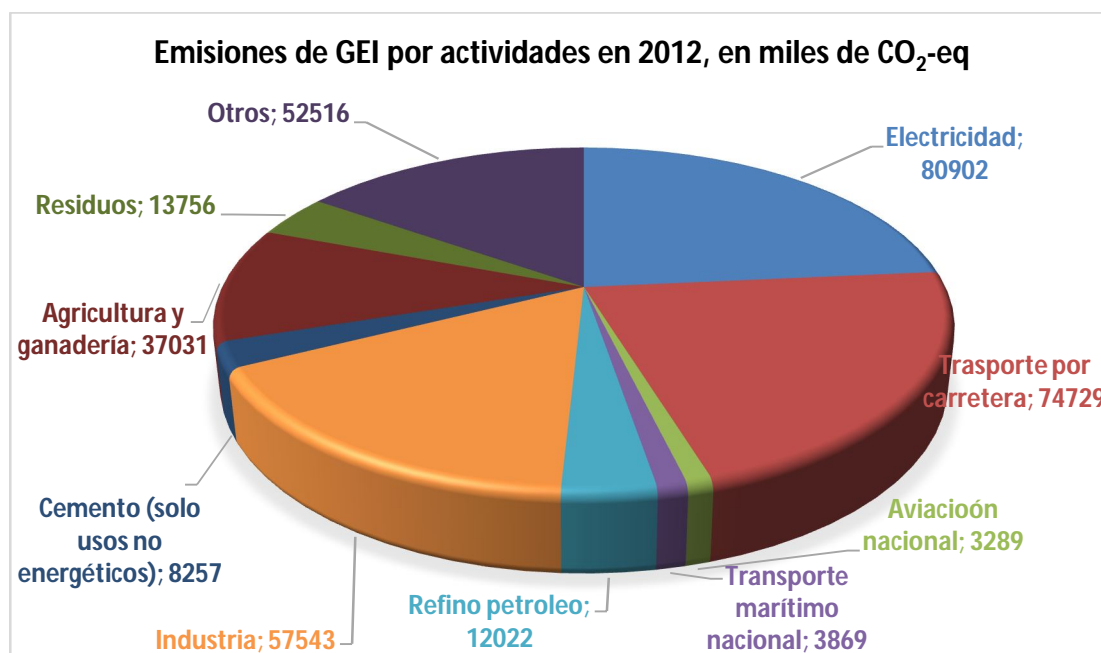


Figura A-I.7 Emisiones de GEI por actividades en 2012[64]

Considerando que, en Europa predomina el uso de vehículos con motor diésel, tiene una mayor importancia el uso del biodiésel, en comparación con otros biocombustibles como el bioetanol.

Por tanto, se puede concluir que una actuación sobre el sector del transporte mediante el incremento de la utilización del biodiésel repercutiría positivamente en la reducción de las emisiones de gases contaminantes. Asimismo, se minimizaría la contribución al calentamiento global por la producción continuada de dióxido de carbono de origen fósil. Sin embargo, hay que valorar que no todos los sectores del transporte podrían usar biodiésel. Además, habría que tener en cuenta las diferencias logísticas y estratégicas de cada país en este aspecto.

La reducción de las emisiones de gases contaminantes es una de las ideas más importantes por las que se sostiene y fomenta el uso de biodiésel como combustible alternativo al gasóleo.

El biodiésel, al no contener azufre, agente que se encuentra en el gasóleo y que hay que reducir ya que se encuentra limitado, evita completamente la emisión de SO_x. Dichas emisiones son responsables del continuo incremento del efecto invernadero, y pueden producir lluvia ácida.

Dado que la molécula de biodiésel aporta, por unidad de volumen, más átomos de oxígeno que lo que aporta el mismo volumen de gasóleo convencional, la presencia de inquemados es menor utilizando biodiésel, ya que hay menos moléculas de carbono elemental (hollín), y menos de monóxido de carbono (CO). Así, la presencia de estos inquemados en los gases de combustión se reduce considerablemente (hasta casi un 55%).

Por último, el CO₂ que emite a la atmósfera el biodiésel durante la combustión se considera neutro, ya que es el mismo que capta la planta oleaginosa utilizada para extraer el aceite durante su etapa de crecimiento. De este modo, la combustión de biodiésel contribuye a reducir estas emisiones de efecto invernadero, aunque no se eliminan por completo, y ayuda a cumplir el Protocolo de Kyoto.

▪ **Marco legislativo**

A continuación, se muestra el marco general y regulador que hace referencia a los biocombustibles.

La Comisión Europea, en su Libro Blanco de 1997[11], determinó los primeros objetivos para las energías renovables y, concretamente, para los biocarburantes, con el objetivo 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 CO₂. En línea con esta aspiración, se promulgó la Ley 54/1997 del Sector Eléctrico en España [SEE, 1997]. Para dar cumplimiento a estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la Energía (IDAE) elaboró y presentó en España el Plan de Fomento de Energía Renovable [PFER].

Como consecuencia de los objetivos citados en el Libro Blanco y de los compromisos alcanzados en el protocolo de Kyoto se promulgó la Directiva 2003/96/CE y la Directiva 2003/30/EC, donde se fijó el grado de sustitución de combustibles fósiles requerido para el sector transporte, a favor de los biocarburantes. A la vista de todo ello, y para lograr cumplir estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la

Energía (IDAE) elaboró un Plan de Energías Renovables de España (PER), que revisaba el PERE, 2005, y PERER, 2005, el cual finalizó en el año 2009. Con esta revisión se trataba de mantener el compromiso de producir con fuentes renovables, al menos el 12% de la energía consumida en 2010, así como de incorporar los otros dos objetivos indicativos que son un 29.4% de generación eléctrica con renovables y 5.75% de biocarburantes en transporte para ese año. Agotado el periodo de vigencia del PER 2005-2010, el gobierno de España elaboró un nuevo Plan para el periodo 2011-2020. Este Plan incluye el diseño de nuevos escenarios energéticos y la incorporación de objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, la cual establece objetivos mínimos vinculantes para el conjunto de la Unión Europea y para cada uno de los Estados miembros. Concretamente, la Directiva establece como objetivo conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea, el mismo objetivo establecido para España, y una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro para el año 2020[67].

Tras la cumbre de Copenhague (Diciembre de 2009), no se fijó un serio compromiso en las reducciones de los gases de efecto invernadero. Existen intereses contrapuestos, y tanto las naciones desarrolladas como las incipientes dejaron la decisión para la cita que tuvo lugar en México en 2012. Solamente los países que forman la Unión Europea y alguno como Brasil, parecen tener una posición clara en contra del calentamiento global del planeta[68, 69]. En la figura A-I.8 se muestra cómo debería haber sido la producción de biocarburantes según la Directiva Europea vigente (línea roja) y cómo está siendo actualmente (línea verde).

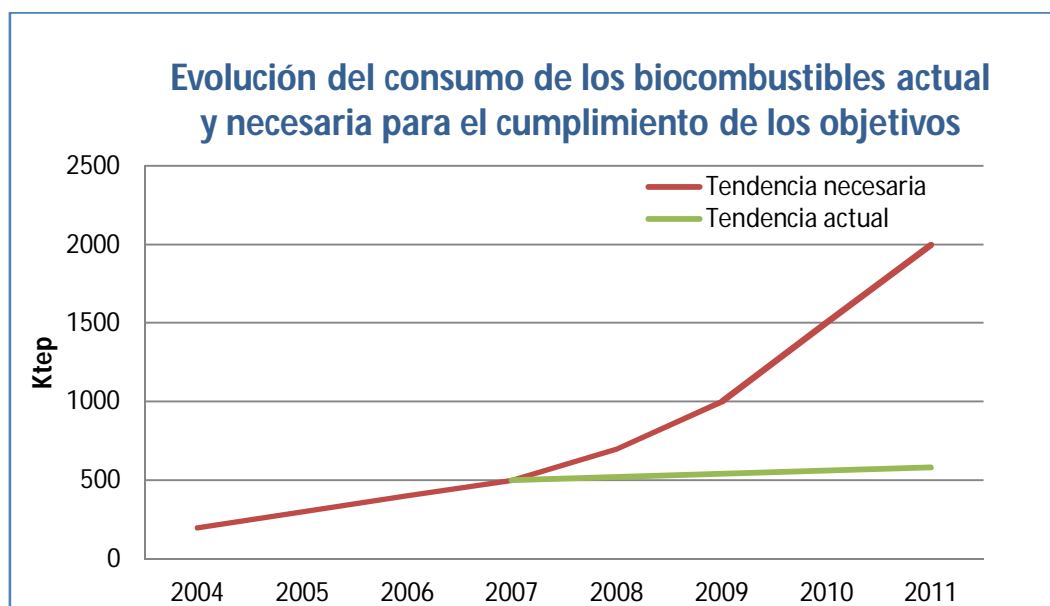


Figura A-I.8 Evolución de los biocombustibles actual y necesario para el cumplimiento de los objetivos[70]

A día de hoy, el desarrollo de los biocarburantes en España se rige por la Ley 12/2007 de 2 de julio de 2007. Dicha Ley vino a modificar la Ley 34/1998, de 7 de octubre, legislación del sector de hidrocarburos, estableciendo por primera vez en España objetivos obligatorios de consumo de biocarburantes para los años 2009 y 2010, que quedaron fijados, respectivamente, en el 3.4% y el 5.83% del contenido energético conjunto de gasolinas y gasóleos comercializados con fines de transporte.

Adicionalmente, el Real Decreto 1361/2011, de 7 de octubre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, establece los requisitos de calidad que deben cumplir los biocarburantes, y sus mezclas, con carburantes fósiles convencionales.

A nivel Europeo, el marco regulatorio viene establecido por la Directiva de Promoción de Energías Renovables, Directiva 2009/28/CE, que establece un objetivo de consumo obligatorio del 10% de energías renovables en el sector del transporte para el año 2020[71]. En España, el 5 de noviembre de 2011 se adoptó en forma de Real Decreto de Sostenibilidad de los Biocarburantes, RD 1597/2011, que incorpora esta normativa europea al marco jurídico español. En este texto, se exigen unos criterios de sostenibilidad que afectarán a todos los sectores implicados en la cadena de producción de los biocarburantes, desde el agricultor hasta el distribuidor

de combustibles fósiles, y que estará plenamente operativo a partir del 1 de enero del 2013. Éste obliga a que los biocarburantes comercializados en España deberán asegurar un ahorro mínimo de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) del 35% teniendo en cuenta todo su ciclo de vida en comparación con la gasolina y el gasóleo, condición que los biocarburantes comercializados actualmente en nuestro país ya cumplen. Este umbral aumentará al 50% en 2017[72]. Gracias a todas estas normativas, en el año 2010 se ahorraron por el consumo de biodiésel en lugar de combustible convencional en nuestro país 4.3 millones de toneladas de CO₂[73].

La alta producción de biodiésel ha llevado a impactos indirectos, debido al cambio del uso de la tierra de cultivo, conocido como ILUC. Este efecto se relaciona con la consecuencia involuntaria de la liberación de más emisiones de carbono debidas a los cambios del uso del suelo en todo el mundo. Este cambio del tipo de cultivo viene dado por la expansión de las tierras destinadas a la producción de etanol o biodiésel en respuesta al aumento mundial de la demanda de biocombustibles. Las tierras naturales, como pueden ser los bosques tropicales o las praderas, almacenan carbono en su suelo y en la biomasa, sin embargo, este cambio de cultivo, se traduce en un aumento neto de las emisiones de gases de efecto invernadero. Este tema, ha sido objeto de estudio durante los últimos años. El 17 de diciembre de 2008, el Parlamento Europeo aprobó la Directiva Fuentes Renovables de Energía (COM (2008) 19) y las enmiendas a la Directiva sobre los combustibles de calidad (Directiva 2009/30)[74], que incluía criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y el examen obligatorio de ILUC. El 10 de junio de 2012, la Comisión Europea anunció su decisión de establecer sistemas de certificación para los biocombustibles, incluyendo las importaciones en el marco de la Directiva de Energías Renovables.

I.3 Necesidad del uso de aditivos

Debido a los requisitos que debe cumplir el biodiésel para ser comercializado, surge la necesidad de emplear aditivos que mejoren las propiedades del mismo.

El biodiésel, como se ha comentado anteriormente, está constituido por ésteres de ácidos grasos saturados e insaturados producidos a partir de la reacción de

transesterificación de aceites vegetales o grasas animales, cuyas propiedades físicas (muy similares a las del diésel) vienen determinadas por la composición de los ácidos que componen la materia prima, la longitud de la cadena, el número y posición de dobles enlaces y el alcohol utilizado como reactivo[18].

La determinación de unas especificaciones para el uso comercial del biodiésel, se considera la fase esencial para su desarrollo, por eso la Unión Europea ha impuesto sucesivas directivas y desarrollado estándares de calidad para el producto final (EN-14214 y ASTM D-6751) contribuyendo a la consolidación del combustible biodiésel como una realidad, de modo que, en un futuro, su uso permita el equilibrio entre la agricultura, el desarrollo económico y el medio ambiente.

Dos de las restricciones más importantes relacionadas con el uso y comercialización del biodiésel, son su estabilidad a la oxidación y sus propiedades frías

En cuanto a los antioxidantes empleados, existen numerosas investigaciones en las cuales se ha estudiado cómo mejorar la estabilidad a la oxidación con la adición de diferentes antioxidantes, en su mayoría sintéticos[21-23]. Aunque dichos antioxidantes proporcionan mejoras considerables en la estabilidad a la oxidación del biodiésel, habitualmente son muy costosos. Por este motivo, numerosas investigaciones están enfocadas en la búsqueda de compuestos antioxidantes que puedan emplearse como aditivos para el biodiésel y que, al mismo tiempo, sean obtenidos de materiales de bajo valor.

Para este proyecto, se ha partido de reacciones de tratamiento hidrotérmico a base de lignina para formar estos aditivos antioxidantes. La lignina es un polímero presente en las paredes celulares, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina, creando compuestos aromáticos con alto peso molecular. La abundancia de este compuesto hace plantear la formación de nuevos productos a partir de la lignina en distintas aplicaciones industriales para darle mayor valor añadido.

Por otra parte, las propiedades frías son un gran inconveniente que limita su uso en lugares con bajas temperaturas, y se deben principalmente a las largas cadenas del ácido. Si el doble enlace de los ácidos grasos insaturados se rompe o se adiciona una cadena lateral, la temperatura de congelación puede empeorar debido a un aumento de la viscosidad[19-21].

ANEXO II ANTIOXIDANTES

En este anexo, se va a explicar la necesidad que tiene el biodiésel del uso de aditivos para mejorar ciertas propiedades, como es el caso de la estabilidad a la oxidación. Por otro lado, se detallará el mecanismo por el cual se lleva a cabo dicha oxidación de los ésteres metílicos del biodiésel así como los aditivos antioxidantes que se emplean actualmente a escala industrial.

II.1 Aditivos antioxidantes en el biodiésel

Unas de las especificaciones más importantes relacionadas con el uso y comercialización del biodiésel son su estabilidad a la oxidación y sus propiedades frías. La gestión de ambas no es tarea fácil debido a la composición de la materia prima.

Por una parte, las propiedades frías son un gran inconveniente que limita su uso en lugares fríos y se deben principalmente a las largas cadenas del ácido. Si el doble enlace de los ácidos grasos insaturados se rompe o se adiciona una cadena lateral, la temperatura de congelación puede empeorar debido a un aumento de la viscosidad[19, 75, 76].

La mayoría de los esfuerzos para mejorar las propiedades frías se centran en el uso de aditivos para reducir la viscosidad del combustible, o en el empleo de calentadores de combustible[19, 22, 23].

Por otro lado, está la estabilidad a la oxidación, o lo que es lo mismo, la susceptibilidad del biodiésel a oxidarse por exposición al oxígeno del aire. Esta sensibilidad se debe a la presencia de dobles enlaces en la molécula, los cuales ofrecen un alto nivel de reactividad con el oxígeno y hacen que el biodiésel se degrade con el tiempo.

Dependiendo del contenido de ácidos grasos no saturados en su composición, el biodiésel será más susceptible a la oxidación por la presencia de oxígeno. En la tabla A-II.1 se puede observar la gran variabilidad en el porcentaje de los ácidos grasos contenidos por cada tipo de materia prima, aceites vegetales y grasas animales. El

modo para denominar los ácidos grasos consiste en el número de átomos de carbono seguido por dos puntos y el número de dobles enlaces (número de insaturaciones).

Tabla A-II.1 Composición de los ácidos grasos de algunos aceites vegetales y grasas animales

% ácidos grasos según materia prima						
	Maíz	Oliva	Palma	Girasol	Soja	Sebo de vaca
C10:0	-	-	-	-	-	0.1
C12:0	-	-	0.3	0.5	-	0.1
C14:0	-	-	1.1	0.2	0.1	3.3
C16:0	12.2	13.7	45.1	6.8	10.9	25.5
C16:1	0.1	1.2	0.1	0.1	0.1	3.4
C18:0	2.2	2.5	4.7	4	4.2	21.6
C18:1	27.5	71.1	38.5	18.6	25	38.7
C18:2	57	10	9.4	68.2	52.7	2.2
C18:3	0.9	0.6	0.3	0.5	6.2	0.6
C20:0	0.1	0.9	0.2	0.4	0.3	0.1
C22:0	-	-	-	-	0.1	-
Saturados %	14.5	17.1	51.4	12.6	15.6	50.7
Insaturados %	85.5	82.9	48.3	87.4	84	44.9

En la tabla A-II.1 se puede comprobar que el mayor porcentaje de ácidos grasos no saturados corresponde al aceite de maíz, seguido del de oliva, por lo tanto, el biodiésel producido a partir de este tipo de aceites será más susceptible a la oxidación, ya que, como se ha comentado anteriormente, al tener mayor presencia de dobles enlaces, la estabilidad a la oxidación es menor.

Por lo tanto, la rotura controlada del doble enlace carbono-carbono o la sustitución del metanol por otro alcohol con una cadena más larga o ramificada pueden mejorar significativamente la estabilidad oxidativa del biodiésel, pero causar un empeoramiento de las propiedades frías. Por lo que se tiene que buscar el equilibrio en la mejora de ambas propiedades. El uso de aditivos es una posible alternativa para que se puedan cumplir los criterios establecidos en las normas de calidad del combustible[77].

II.2 Mecanismos de oxidación de biodiésel

La oxidación del biodiésel se lleva a cabo mediante un mecanismo de reacciones en cadena, el cual se inicia en las posiciones de los dobles enlaces. De este modo, los ácidos grasos con dobles enlaces, como por ejemplo el ácido linoleico, son más susceptibles a la oxidación, ya que contienen grupos metileno con dos dobles enlaces. Los ácidos grasos con tres grupos metileno son aún más susceptibles a la oxidación[21].

La reactividad química de los aceites grasos y sus ésteres se produce principalmente por su exposición a altas temperaturas (por encima de 250°C) o la presencia de un agente oxidante (por lo general, oxígeno del aire). El primer caso es comúnmente conocido como inestabilidad térmica y no se considera en este proyecto, puesto que para el desarrollo del mismo se trabaja a temperatura ambiente. El segundo caso se llama inestabilidad oxidativa, presente durante el almacenamiento al estar el biodiésel en contacto con el oxígeno del aire[21].

Los principales productos son hidroperóxidos y radicales libres, pero al desencadenarse otras reacciones se forman ácidos, polímeros, etc., que afectan negativamente a otras propiedades del combustible (aumento de la viscosidad, densidad y contenido de polímeros, que dan lugar a la formación de gomas, sedimentos, etc.)[21].

El mecanismo de oxidación comienza con la etapa de iniciación que consiste en la pérdida de un hidrógeno para producir un radical libre. Si el oxígeno diatómico está presente, una reacción extremadamente rápida da lugar a la formación de un radical peróxido, el cual no es tan reactivo como el radical carbono, pero suficientemente rápido para reaccionar con el hidrógeno formando otro radical carbono, y un hidroperóxido (ROOH). El nuevo radical carbono reacciona con otro oxígeno diatómico para continuar el ciclo de propagación. Esta reacción en cadena terminará cuando dos radicales libres reaccionen entre sí para obtener productos estables como muestra la figura A-II.1.

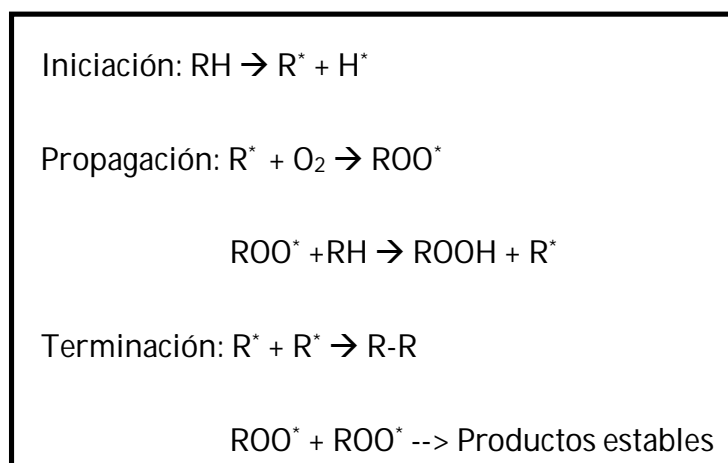


Figura A-II.1 Etapas del mecanismo de oxidación del biodiésel

Durante el período inicial de la oxidación, la concentración de ROOH es baja hasta que pasa un intervalo de tiempo, conocido como inducción. Una vez alcanzado el periodo de inducción, la concentración de ROOH aumenta rápidamente, dando inicio al proceso de oxidación.

El resultado de la oxidación del biodiésel conduce a la formación de radicales ROO* dando lugar a un aumento de la acidez. Sin embargo, los hidroperóxidos se pueden oxidar a su vez para formar especies con mayor peso molecular, polímeros y uno de los resultados de esta formación es el aumento de la viscosidad.

Por lo tanto, cuanto más poli-insaturados son los esteres metílicos correspondientes, más propensos son a la oxidación y, por lo tanto, tienen mayor polimerización oxidativa dando lugar a la formación de compuestos insolubles.

II.3 Antioxidantes comerciales

Una vez iniciada, la reacción de oxidación da como resultado un radical libre inestable que se estabiliza mediante la abstracción de un hidrógeno de una especie química. A partir de ese momento, la oxidación del biodiésel es muy rápida. Por lo tanto, aunque la oxidación no se pueda evitar, sí se puede reducir significativamente con el uso de antioxidantes, sustancias químicas que inhiben el proceso de oxidación.

Hay dos tipos conocidos de antioxidantes: los que interrumpen la reacción en cadena y los que descomponen las moléculas de hidroperóxidos. Sobre los

antioxidantes que descomponen la molécula de hidroperóxido se conoce muy poco, mientras que de los que rompen la reacción en cadena se sabe que son compuestos fenólicos o aminas[19, 75]. Estos últimos, bastante estudiados, contienen un hidrógeno lábil que al radical peróxido le resulta más fácil de obtener que el hidrógeno del aceite graso o éster. El resultado es un antioxidante con radicales libres que se mantiene estable o reacciona para formar otros productos estables más resistentes a los procesos de oxidación (tal y como se muestra en la figura A-II.2, donde AH corresponde al compuesto antioxidante). De este modo los antioxidantes interrumpen la reacción en cadena de la oxidación con el fin de mejorar la estabilidad[21].

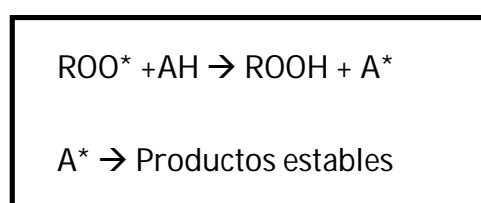


Figura A-II.2 Mecanismo de interrupción de la cadena de oxidación

Sin embargo, no todos los antioxidantes tienen el mismo efecto sobre las propiedades del biodiésel, es decir, algunas de estas propiedades se ven mejoradas con dicha adición y otras, por el contrario, se ven afectadas. Por poner un ejemplo, como se ha dicho ya anteriormente, romper dobles enlaces para mejorar la estabilidad a la oxidación perjudica a la viscosidad y como resultado al punto de obstrucción de filtro en frío.

Con base en la revisión bibliográfica sobre las diferentes investigaciones realizadas hasta ahora, una gran cantidad de antioxidantes sintéticos han sido estudiados sobre diferentes tipos de biodiésel, y en menor medida, los antioxidantes naturales.

- Antioxidantes sintéticos tales como terc-butilhidroquinona (TBHQ), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), galato de propilo (GP), 1,2,3 tri-hidroxi benceno (pirogalo, PY) y ácido gálico han sido usados en mezclas con biodiésel para ver el efecto de cada uno de ellos sobre la estabilidad a la oxidación[18, 19, 21, 78].
- Antioxidantes naturales usados en mezclas con el biodiésel han sido estudiados en menor medida, como es el caso del α -tocoferol[78-82].

El tratamiento con inhibidores de oxidación que contienen fenoles, es uno de los enfoques más comunes para aumentar la estabilidad a la oxidación del biodiésel. Para lograr esto, se emplean comúnmente concentraciones entre 200 y 1000 ppm de antioxidantes[21].

En este proyecto se ha investigado acerca de la obtención de un aditivo para mejora la estabilidad a la oxidación a partir de la lignina, polímero que se obtiene como subproducto en el proceso de producción de papel, de forma que este aditivo se pueda adicionar directamente al biodiésel mejorando su estabilidad a la oxidación[36].

El hecho de que el biodiésel y la lignina sean parcialmente insolubles, y que los compuestos fenólicos que se obtienen ésta última puedan mejorar considerablemente la estabilidad a la oxidación del biodiésel, son las principales razones para estudiar la posibilidad de extraer nuevos aditivos a partir de la lignina así como residuos que la contengan, que sí sean solubles en el biodiésel y que consigan mejorar dicha propiedad.

ANEXO III GLICERINA

En este anexo se va a tratar la situación actual de la glicerina, debido excedente actual, así como las oportunidades y nuevas aplicaciones para ésta. Como parte de estas nuevas aplicaciones, en el presente proyecto se desarrollará un aditivo procedente de la glicerina para el estudio de la mejora de las propiedades del biodiésel.

III.1 Situación del mercado de la glicerina

En el anexo II se ha explicado el proceso productivo del biodiésel, por el cual mediante la reacción de transesterificación entre los triglicéridos y el alcohol se obtiene el biodiésel, y la glicerina como subproducto, tal y como se puede observar en la figura A-III.1

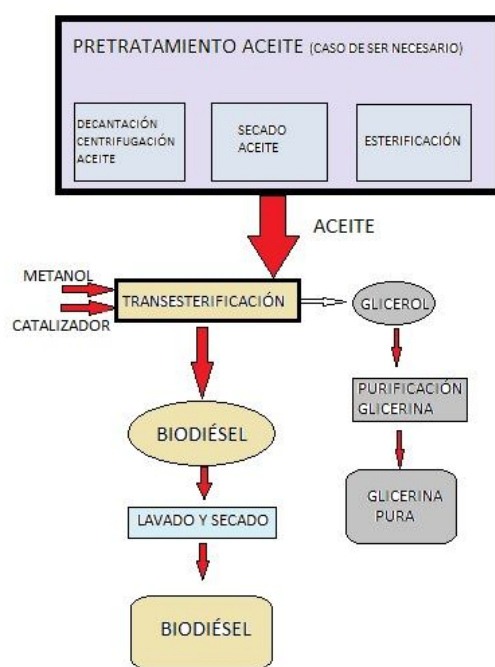


Figura A-III.1 Producción de biodiésel

En la industria, cuando un subproducto no tiene utilidad, es gestionado como un residuo, originando un costo adicional al producto objeto de la fabricación y, de este modo, bajando el rendimiento económico del proceso. En cambio, si este subproducto puede ser utilizado como materia prima en otro proceso productivo,

sin someterse previamente a una operación de purificación o tratamientos costosos, redundaría en un mayor beneficio económico del proceso productivo. Este es el caso de la glicerina.

Hasta 1949, todo el glicerol producido en el mundo era proveniente de la industria del jabón, también como un subproducto. Luego surgió la glicerina sintética derivada del petróleo. A mediados de la década pasada, cuando el biodiésel comenzó a producirse en grandes volúmenes y en diversos países, se produjo una explosión en la producción y en la oferta de glicerol. Desde entonces, la producción de biodiésel ha tenido un fuerte crecimiento debido a la obligatoriedad de la mezcla de diesel procedente de origen fósil con pequeños porcentajes de biodiésel. Esta política ha sido impulsada como política de estado por muchos países, especialmente la Unión Europea. Actualmente, se calcula que 1.5 millones de toneladas de esa sustancia provienen solamente de las centrales de biodiésel instaladas en todo el mundo[83]. En la figura A-III.2 se puede observar el aumento de la producción de éste, así como sus proyecciones en los próximos años.

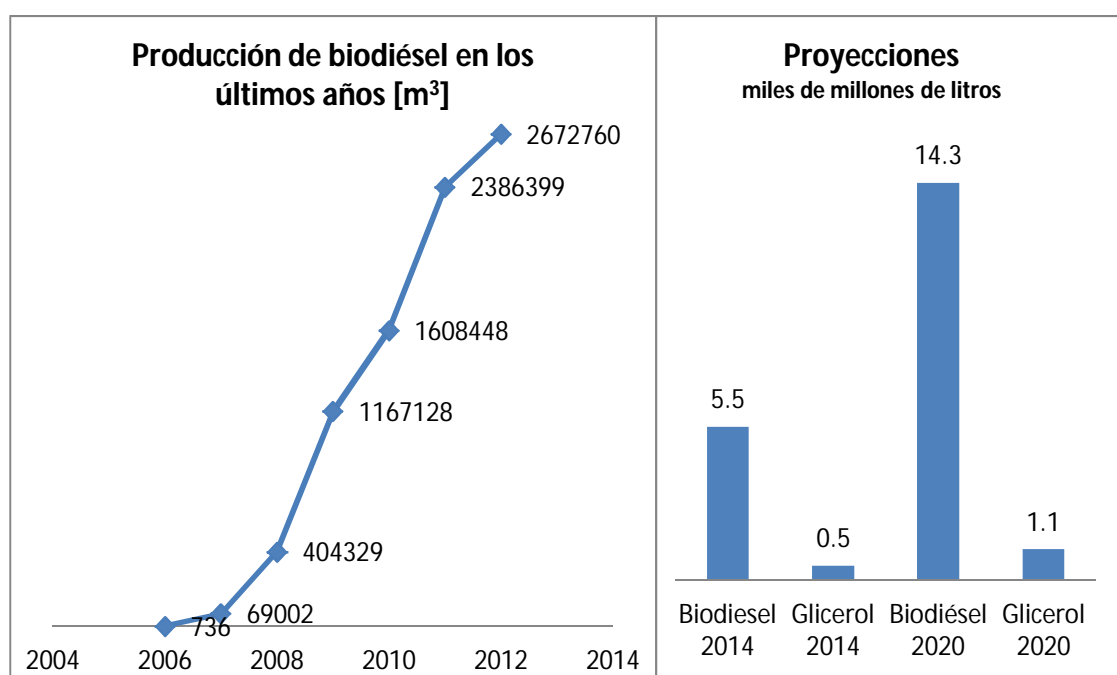


Figura A-III.2 Evolución de la producción de biodiésel y glicerol

Por cada 10 kg de biodiésel producido se obtiene aproximadamente 1 kg de glicerina cruda, es decir, un 10% en peso. Esta glicerina cruda contiene un porcentaje de glicerina entre un 40% y un 88%, dependiendo del tipo de proceso y la materia

prima utilizada, el resto son sales, metanol, restos de catalizador y ácidos grasos libres[84]. El coste de purificación es elevado y varía según el grado de pureza que se requiera para su posterior uso, es decir, grado técnico, alimenticio o medicina entre otros. La glicerina tiene una enorme cantidad de usos y aplicaciones en muy diversos tipos de industrias y su costo varía en forma considerable según el grado de pureza. El consumo de la glicerina continua aumentando, especialmente la de calidad alimenticia y medicinal, pero la oferta de glicerina crece a una velocidad superior a la demanda de este producto, lo que lleva a una depreciación de su valor de mercado, si bien la caída de la de grado USP (United States Pharmacopeial Convention), glicerina refinada con un contenido en glicerol de 99.7%, es mucho menor que la de la glicerina cruda. Esto se debe a que resulta muy costoso refinar la glicerina cruda.

La problemática es que parte de la producción puede llegar a tener que tratarse como residuo generando un costo que le quite rentabilidad al biodiésel. Se están llevando a cabo numerosos proyectos de investigación que permiten divisar la posibilidad de emprendimientos que se puedan integrar a la agroindustria. Debido a los enormes costes que tiene la producción de biodiésel, el hecho de proporcionar un valor añadido a la glicerina, permite un beneficio adicional, ya que se consigue que el proceso sea más rentable económicamente

La glicerina puede llevar a integrar nuevas industrias en el ámbito oleoquímico, de no ser así, aumenta el costo del biodiésel al tratarse como un residuo. De hecho, es un residuo peligroso por lo que solo puede ser almacenado en vertederos específicos[85].

III.2 Oportunidades y usos de la glicerina

La glicerina, cuya denominación química es 1,2,3-propanotriol, es un triálcohol que posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario, los cuales ofrecen diferentes posibilidades de reacción y son la causa de la versatilidad de la glicerina como reactivo químico[86].

Los diferentes usos de la glicerina son:

- La glicerina purificada grado USP se utiliza en medicina, cosmética, alimentación, etc., y existen numerosos proyectos de investigación donde se demuestra que se puede llegar a utilizar (con un grado menor de purificación) hasta un 15% de glicerina en piensos para alimentación de bovinos, porcinos y aves.
- También se estudia su uso como lubricante, acaricida, etc.
- Si se utiliza la glicerina como materia prima para productos de síntesis se puede obtener metanol, ácido oxálico, polímeros acrílicos y metacrílicos, propanol, dihidroxiacetona, GTBE (aditivo para combustibles), hidrógeno (para utilizar en pilas de combustible), etc.
- En el campo de los procesos termoquímicos la glicerina se puede utilizar como combustible de un motor diesel para producir vapor de agua o electricidad (tecnología AVE CPH), en el proceso de reformado del glicerol con vapor de agua se puede utilizar para producir electricidad, calor o gas de síntesis (Hidrógeno), en el proceso de reformado en fase acuosa (APR, *aqueous phase reforming*) el producto gaseoso obtenido puede ser utilizado como combustible de alta energía para motores de combustión interna, turbinas de gas o células de combustible[87].

No obstante, estos usos son incapaces de absorber la ingente cantidad de glicerina que se prevé producir en los próximos años. Por esta razón, se han de buscar nuevas aplicaciones para la misma, tal y como sugieren diversos autores[88].

III.2.1 Uso de la glicerina como aditivo

Otra vía eficiente para valorizar la glicerina consiste en la producción de aditivos para el biodiésel, mejorando así alguna de sus propiedades, como puede ser el caso de acetatos de glicerina. Los acetatos de glicerina representan uno de los principales productos obtenidos a partir de la glicerina. Hay muchas alternativas para la síntesis de estos compuestos, una de ellas es a partir de la reacción de la glicerina con acetato de etilo o metilo, para dar lugar a compuesto de mayor valor añadido, ya que algunos autores sugieren que estos acetatos de glicerina se pueden emplear para mejorar ciertas propiedades del biodiésel[3, 4]. Estos productos acetilados tienen

aplicaciones en la industria criogénica, en la producción de polímeros biodegradables y otras muchas aplicaciones abarcando desde la cosmética hasta la producción de aditivos alimentarios (E1518). Además, según algunos autores[33], la DAG (diacetato de glicerina) y TAG (triacetato de glicerina) son buenos aditivos para combustibles ya que mejoran las condiciones de viscosidad.

Por otro lado, en la reacción de transesterificación de la glicerina con acetato de metilo, además de los acetatos, también se obtiene como producto metanol. Resulta interesante la recuperación de éste, ya que puede volver a utilizarse, en las plantas de producción de biodiésel como materia prima en la reacción de transesterificación de los aceites vegetales y/o grasas animales.

Alguno de los aditivos comerciales empleados para mejorar el comportamiento en frío, en particular el punto de obstrucción de filtro en frío son: Viscoplex® 10-330 (producido por Evonik y RohMax Additives GmbH) y XP3-W (fabricado por XPLab)[89].

En este proyecto, se pretende estudiar la posibilidad de obtener un aditivo a partir de la glicerina que mejorar alguna de las propiedades del biodiésel. Para ello, se van a realizar distintos experimentos a altas temperaturas, entre 130 y 150°C con distintos reactivos como son el acetato de metilo y la acetona.

ANEXO IV PROCESO PRODUCTIVO DE BIODIÉSEL

En este anexo, se explicará el proceso de obtención de biodiésel mediante sus reacciones de síntesis. En primer lugar, se citarán las materias primas utilizadas habitualmente para la obtención de biodiésel y posteriormente, se describirán las distintas reacciones que forman parte del proceso, así como las principales variables que influyen en el mismo (tipo de catalizador, relación molar, temperatura,...).

IV.1 Materias primas

Las materias primas que se emplean en la obtención de biodiésel son, en su mayoría, aceites extraídos de plantas oleaginosas, aceites usados de consumo doméstico o grasas animales[90]. Además, en los últimos años se viene investigando acerca del uso de otras fuentes de triglicéridos, como pueden ser algunas clases de algas[91], u oleínas procedentes del refinado de los aceites vegetales comestibles[92].

Los aceites vegetales y las grasas animales, que se emplean como materias primas, están formados por una mezcla de distintos triglicéridos, teniendo cada tipo de aceite una combinación y distribución distinta de triglicéridos. En la tabla A-IV.2 (anexo IV) se puede observar la composición de los aceites más empleados en función de sus triglicéridos, cuya estructura se observa en la figura A-IV.1.

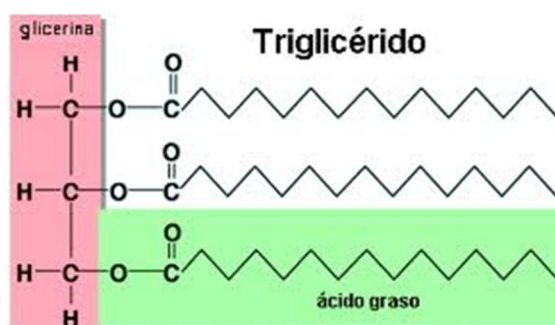


Figura A-IV.1 Estructura general de un triglicérido

El tipo de aceite que se emplea mayoritariamente en España es el aceite de girasol, soja y el de palma, siendo mayoritario el de soja[93]. Sin embargo, las investigaciones acerca de la viabilidad de otros aceites se están incrementando notablemente. Por ello, se está comenzando a utilizar tierras para la plantación de

colza y su posterior empleo como materia prima en algunas plantas productoras de biodiésel. Además, tal y como se ha comentado anteriormente, está creciendo el interés por cultivos de determinados tipos de algas; por esa razón se ha creado un Banco Nacional de Algas (Taliarte, Gran Canaria) que cuenta con un gran número de hectáreas de terreno, pero su coste asociado es muy alto todavía, como para ser competitivamente rentable[94]. Debido a la crisis y como consecuencia de los recortes producidos por el Gobierno central para la financiación de proyectos de investigación en 2012[95], el Banco de Algas corrió peligro, sin embargo, pudo subsistir y actualmente trabaja en crear combustible a partir de CO₂[96].

En los países nórdicos y Europa central, donde existe otro tipo de clima, predomina principalmente el uso de aceite de colza. En otros países como Indonesia o Estados Unidos, el aceite de mayor uso es el de palma mientras que en Argentina corresponde con el aceite de soja.

Las principales materias primas utilizadas se pueden ver clasificadas en la tabla A-IV.1.

Tabla A-IV.1 Clasificación de materias primas para la producción de biodiésel

Aceites Vegetales convencionales	Aceites vegetales alternativos	Aceites de semillas modificadas genéticamente
Aceite de girasol Aceite de soja Aceite de colza Aceite de palma Aceite de coco	Aceite de Brassica carinata Aceite de Camelina sativa Aceite de Cynara cardunculus Aceite de Pongamia Aceite de Crambe abyssinica Aceite de Jatropha curcas	Aceite de girasol de alto oleico
Grasas animales	Aceites de fritura usados	Aceites de otras fuentes
Sebo de vaca Sebo de búfalo	Aceites usados	Aceites producción microbianas Aceites de microalgas

La materia prima debe poseer unas características determinadas: bajo contenido en ácidos grasos libres (% FFA, *Free Fatty Acids*), en agua y en otros componentes que pueden resultar contaminantes, como el contenido en gomas, etc. De este modo, se podrá obtener un buen rendimiento en la reacción de producción de biodiésel. Dependiendo de dichas características, se realizan distintos tratamientos previos (esterificación, neutralización, secado, desgomado) con el fin de adecuar la materia prima[97].

Como se puede observar en la tabla A-IV.1, una de las alternativas para la producción de biodiésel es el uso de aceites de fritura usados, como pueden ser los provenientes del uso doméstico. Los aceites de fritura tienen poco nivel de reutilización, sin embargo, cuentan con un óptimo aprovechamiento como materia prima para este tipo de combustibles. Si se analiza desde el punto de vista económico, el aceite usado es una materia prima más barata en comparación con el aceite refinado. Por otro lado, desde el punto de vista medio ambiental, el hecho de reutilizar este aceite para producir combustible, asegura una buena gestión del mismo evitando así el coste que conlleva el tratamiento como residuo peligroso, denominado como tal según el Real Decreto 952/1997.

Los aceites vegetales y las grasas animales que se emplean como materias primas están formados por una mezcla de distintos triglicéridos. Los principales ésteres de los que se compone el biodiésel son los correspondientes al ácido palmítico (16:0), esteárico (18:0), palmitoleico (16:1), oleico (18:1), linoleico (18:2) y linolénico (18:3). Éstos son los ésteres de mayor relevancia a la hora de evaluar las propiedades. Según la IUPAC, la manera de denominar los ácidos grasos oficialmente, consiste en nombrar en primer lugar el número de átomos de carbono seguido por dos puntos y el número de dobles enlaces que contiene esta cadena (o lo que es lo mismo, el número de insaturaciones). La norma UNE-EN 14214:2013 V2 sólo hace referencia a los ácidos grasos desde 14:0 hasta 24:0, aportando la mayor contribución a la composición los anteriormente citados.

Cada tipo de aceite tiene una combinación y distribución distinta de triglicéridos. En la tabla A-IV.2 se puede observar la composición de los aceites más empleados en función de sus triglicéridos.

*Tabla A-IV.2 Composición de aceites más empleados para la producción de biodiésel
(% en peso)*

Triglicérido	Girasol	Colza	Palma	Oliva	Soja
Trioleína	21.7	61.5	39.9	65 - 68	19 – 25
Tripalmitina	6.7	5.3	43.8	7 - 15	11 – 13
Trilinoléina	66.3	21.5	9.6	4 - 13.5	50 – 55
Triestearina	4.6	1.6	4.4	1 - 3	3.5 - 4.5

IV.2 Obtención de biodiésel: reacciones de síntesis

La reacción que se lleva a cabo para el proceso de producción de biodiésel es la transesterificación[98]. Por otra parte, la esterificación de ácidos grasos permite obtener también ésteres y suele usarse como etapa previa a la transesterificación cuando los aceites tiene un alto contenido en ácidos grasos libres o FFA (*Free Fatty Acids*).

IV.2.1 Reacción de transesterificación

La transesterificación consiste en la reacción de una molécula de triglicérido con tres moléculas de alcohol, para dar lugar a una molécula de glicerina y tres moléculas del éster correspondiente al ácido graso. La reacción se lleva a cabo en tres etapas donde el triglicérido pasa a diglicérido, monoglicérido y, finalmente, a glicerina, como se puede observar en la figura A-IV.2



Figura A-IV.2 Etapas de la reacción de transesterificación de aceites y grasas

Los alcoholes que más se emplean en el proceso de transesterificación son alcoholes primarios, como el metanol y el etanol. En mayor proporción es utilizado el metanol, debido a su bajo coste y a sus propiedades físico-químicas, ya que es una molécula polar y de cadena corta. La polaridad del metanol en la propia reacción es mayor que la polaridad del etanol. Este tipo de reacción en la que se utiliza el metanol como reactivo recibe el nombre de metanólisis[99].

Al tratarse de una reacción reversible, para asegurar el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los productos se utiliza un exceso de alcohol. Hay que tener en cuenta las posibles reacciones de neutralización de los ácidos grasos. Dichas reacciones consumen catalizador y causan la formación de espumas y jabones, que provocan emulsiones e impiden la correcta separación de los productos, e incluso pueden llevar a impedir el correcto funcionamiento de la planta.

La reacción puede ser catalizada por bases, ácidos y enzimas; aunque comúnmente se cataliza por una base (NaOH ó KOH, principalmente), por lo que recibe el nombre de transesterificación básica. Al catalizar el proceso, se consigue aumentar la velocidad de reacción; de esta forma, en las plantas industriales, esta reacción tiene lugar casi de forma instantánea.

Aunque la reacción catalizada por ácidos en general permite alcanzar altos rendimientos, es preciso llevarla a cabo a temperaturas más altas y resulta más lenta que la transesterificación básica. A pesar de ello, puede ser la solución cuando los ácidos grasos libres (FFA) son importantes en la alimentación de las plantas de producción. En todo caso, existen procesos como la combinación de pre-esterificación y transesterificación.

Para el estudio de este proyecto, se han fijado algunas de estas variables, como la presión, ya que la producción de biodiésel se ha llevado a cabo a presión atmosférica, y el contenido en FFA no se ha tenido en cuenta debido a que los experimentos se han realizado con aceites de soja refinados que tienen una cantidad muy pequeña de ácidos grasos libres ($<0.1\%$). Respecto a los demás factores, la influencia que tienen sobre la reacción es la siguiente:

- Los catalizadores que más se utilizan en la reacción de transesterificación son los básicos, más concretamente los hidróxidos ya que, aunque son más sensibles al agua y a los ácidos grasos libres, tienen bajo coste y la reacción de transesterificación es más rápida que con el catalizador ácido[100]. A escala industrial, el catalizador que más se utiliza es el hidróxido de potasio, debido a que, permite obtener un subproducto que se comercializa como fertilizante. La concentración de catalizador tiene influencia solamente en la velocidad de reacción, por lo que se optimiza dicha concentración para que la reacción se lleve a cabo en un tiempo óptimo sin tener que emplear una cantidad elevada del mismo. Normalmente, la cantidad de catalizador que se utiliza para la producción de biodiésel es del 1% en peso con respecto de la masa de aceite, por lo tanto, se ha tomado esta cantidad en los experimentos realizados en el presente proyecto.

- Una de las variables más importantes que afectan al rendimiento del proceso es la relación molar entre reactivos, es decir, la relación molar entre el alcohol y los triglicéridos. Según la estequiometría de la reacción, la relación molar es de 3 moles de alcohol por 1 mol de triglicérido. Siendo que la transesterificación es una reacción de equilibrio, por lo tanto reversible, se necesita un exceso de alcohol para desplazar la reacción hacia la producción de biodiésel. Para una conversión máxima, se debe utilizar una relación molar de 6:1, tal y como afirman la mayoría de los autores[9, 101-103].
- La temperatura es un factor muy importante en el proceso de producción de biodiésel, la cual se determina dependiendo del alcohol empleado. La temperatura influye claramente en la velocidad de reacción de los ésteres. La mayoría de alcoholes incrementan la conversión del aceite cuando la reacción se produce justo por debajo de la temperatura de ebullición del alcohol, que en el caso del metanol es 64.7°C y del etanol es 78°C. En las plantas de producción de biodiésel, la transesterificación se suele llevar a cabo generalmente con metanol por debajo de dicha temperatura. Para la producción de biodiésel durante este proyecto, la reacción se ha llevado a cabo a 60°C.
- La reacción de transesterificación con catalizador básico finaliza en una hora aproximadamente, aunque este tiempo de reacción depende de la cantidad de catalizador añadida. Sin embargo, para asegurar la correcta formación de biodiésel el tiempo de reacción transcurrido para las reacciones de este proyecto es de 3 horas.

IV.2.2 Esterificación

Como se ha mencionado, cuando los aceites contienen un alto contenido en ácidos grasos libres, se realiza un proceso previo para acondicionar dicho aceite a la reacción de transesterificación. Es decir, la esterificación puede utilizarse como pretratamiento para la materia prima, dejándola lista para incorporarla al proceso de transesterificación básica.

La esterificación es una reacción catalizada por ácido (comúnmente ácido sulfúrico), en la que una molécula de ácido graso reacciona con un alcohol para producir el éster correspondiente al ácido graso y agua. Ésta última deberá ser eliminada por separación de la corriente de proceso. Un esquema de la reacción se puede ver en la figura A-IV.3



Figura A-IV.3 Reacción de esterificación

Esta reacción se lleva a cabo en condiciones muy similares a la transesterificación básica, a una temperatura de 60°C, 1 atm de presión y una relación molar de 10:1 (alcohol : aceite). La concentración de ácido suele establecerse en torno al 5-10% en peso respecto a la cantidad de FFA[104, 105]

ANEXO V MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente anexo se va a describir el proceso de obtención de biodiésel seguido en el laboratorio, el montaje experimental empleado, así como los reactivos y las condiciones de trabajo elegidas, de acuerdo a lo comentado en la memoria. También se comentará la puesta en marcha del reactor donde se han llevado a cabo el tratamiento hidrotérmico tanto de la lignina como de la glicerina para la formación de aditivos, así como la descripción de dichos tratamientos.

V.1 Producción de biodiésel y glicerina

V.1.1 Materias primas

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). Se ha elegido este aceite ya que, tal y como se ha comentado en la memoria, es una de las principales materias primas más empleadas para la obtención de biodiésel a escala industrial.

V.1.2 Reactivos

Los reactivos que se han utilizado para llevar a cabo la reacción de obtención de biodiésel son:

- Metanol, de pureza 99 % (PA-ISO PANREAC)
- Hidróxido de potasio, en pellets de pureza 98% (Scharlau)
- Ácido sulfúrico de pureza 98% (Carlo Erba Reagents)

V.1.3 Descripción de la instalación experimental

El montaje experimental empleado para la producción de biodiésel, a escala de laboratorio, consta de:

- Reactor de vidrio de 1000 mL de capacidad (Sumalsa)
- Sistema de refrigeración (baño frío)
- Ultra termostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10

- Manta calefactora para matraz con regulación P-Selecta "Fibroman-N"
- Termopar de contacto electrónico P-Selecta Sensoterm II
- Agitador eléctrico Heidolph RZR 1
- Condensador de vidrio
- Ampolla dispensadora de vidrio de 100 ml de capacidad

En la figura A-V.1 se muestra el montaje experimental donde se ha llevado a cabo la reacción de transesterificación.



Figura A-V.1 Instalación experimental

La tapa del reactor consta de 4 bocas; en una de ellas se coloca el condensador refrigerado por agua a 2°C procedente de un baño frío isoterma. Este equipo evita que se escapen vapores del alcohol metílico, ya que se trabaja a 60°C, temperatura muy próxima a la de ebullición del metanol, de no ser así se perdería parte del metanol y no se alcanzaría la misma conversión. En otra de las aperturas de la tapa, se coloca el termopar que controla, en todo momento, la temperatura de la reacción accionando o desactivando las resistencias de la manta calefactora. En la apertura central de la tapa, se coloca la varilla de teflón que gira mediante un motor eléctrico,

manteniendo una agitación constante durante todo el tiempo de reacción, para así garantizar una buena mezcla de los reactivos.

De este modo, el reactor se asemeja a un reactor de mezcla perfecta, favoreciendo así el contacto entre las fases formadas durante la reacción. La agitación también consigue que la temperatura del reactor sea homogénea, minimizando la existencia de posibles puntos calientes y zonas muertas.

Por último, el orificio restante de la tapa se emplea para añadir la mezcla de catalizador y alcohol metílico, momento en el cual comienza la reacción y dicho orificio se tapa de forma que el reactor quede herméticamente cerrado.

V.1.4 Descripción del procedimiento experimental

Una vez terminada la reacción es necesario llevar a cabo un proceso de acondicionamiento de biodiésel donde se elimina el metanol, agua y finalmente se filtra.

- **Reacción de transesterificación**

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación del aceite, se pesan 500 gramos de aceite de soja dentro del reactor y se coloca en la manta calefactora. Se coloca el agitador eléctrico. Se cierra el reactor y se introduce el termopar para que controle la temperatura en el interior del reactor mientras el aceite se va calentando hasta que alcance 60°C.

Por otro lado, se prepara la mezcla de alcohol metílico y catalizador. Se pesan 110 gramos de metanol en un vaso de precipitados de 500 [ml]. La cantidad de catalizador (KOH) como se ha comentado anteriormente corresponde al 1% en peso respecto de la masa de aceite; por lo tanto, se toman 5 gramos de hidróxido de potasio, que se disuelven en el metanol mediante agitación magnética, ya que el catalizador real de la reacción es el metóxido de potasio que se forma con el hidróxido de potasio y el metanol.

Cuando el aceite ha alcanzado la temperatura de 60°C, se vierte la mezcla del metóxido y metanol en exceso a través del orificio libre de la tapa del reactor; conforme se añade la mezcla se observa el cambio de color del aceite.

La reacción de transesterificación se deja transcurrir durante 3 horas a temperatura constante de 60°C. Pasado este tiempo de reacción, el contenido del reactor se transvasa a un embudo decantador y se deja decantar. Al instante, ya es posible distinguir las dos fases que constituyen los productos de reacción, biodiésel y glicerina, sin embargo se deja un periodo de tiempo para mejorar dicha separación.

Tal y como se observa en la figura A-V.2, la glicerina, más densa que el biodiésel, corresponde a la fase inferior, y el biodiésel, con densidad menor a la fase superior del decantador.

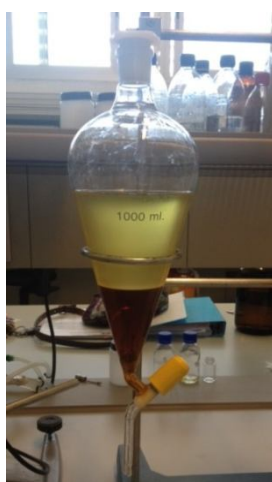


Figura A-V.2 Embudo de decantación con ambas fases: biodiésel y glicerina

La glicerina se recoge por la parte inferior del decantador y se almacena etiquetada en un bote de vidrio, ya que será utilizada posteriormente para la formación de aditivos. A su vez, el biodiésel se vierte en un matraz redondo. Conforme a lo comentado anteriormente se trabaja en exceso de metanol, de tal manera que el biodiésel producido contiene parte de este exceso. Por lo tanto, es necesario eliminarlo, y para ello, se lleva el matraz que contiene el biodiésel al rotavapor, correspondiéndose con el equipo de la figura A-V.3. En él se trabaja a vacío y 60°C de temperatura.



Figura A-V.3 Rotavapor

▪ **Lavado del biodiésel**

El biodiésel, para poder ser comercializado, debe ser lavado previamente, con el fin de eliminar las sustancias más polares procedentes de la transformación, como son los jabones y una cierta cantidad de catalizador que puede contener esta fase. El lavado del biodiésel se realiza con agua acidificada.

Para lavar el biodiésel se toman aproximadamente 400 gramos de agua destilada, relación 1:1 en peso con el biodiésel formado. Se acidula el agua de lavado ligeramente con ácido sulfúrico concentrado y se calienta en la placa calefactora a 40°C aproximadamente, para mejorar la eficiencia del lavado y minimizar el número de los mismos. Una vez alcanzada la temperatura, el agua acidificada se vierte sobre el biodiésel que se ha depositado de nuevo en el embudo de decantación. Se agita la mezcla vigorosamente y se deja reposar para que decante por gravedad y se separen las dos fases, quedando en la parte inferior el agua de lavado (fase más densa) y en la superior el biodiésel. Este procedimiento se repite hasta que el agua de lavado queda completamente transparente. En este caso, produciendo el biodiésel con aceite refinado, es necesario realizar 4 lavados.

Al realizar los lavados con agua, el biodiésel ha captado parte del agua de lavado, por lo tanto, es necesario eliminarla para que cumpla los parámetros establecidos en la norma.

Para eliminar el agua contenida en el biodiésel, se vierte a un matraz redondo y se lleva al rotavapor, trabajando en condiciones de vacío y a una temperatura de 70°C aproximadamente. Posteriormente, se añade un desecante como es el sulfato de magnesio para eliminar las trazas de agua que hayan podido quedar en el biodiésel. Dicho desecante se añade con una espátula al tiempo que se mueve ligeramente el recipiente que contiene el biodiésel hasta el punto en que se forma un conglomerado del mismo en el fondo del matraz. Finalmente, se filtra el biodiésel en un embudo Büchner, como se observa en la figura A-V.4. El filtrado se realiza con papel de filtro y a vacío para que dicho filtrado tenga lugar más rápidamente.

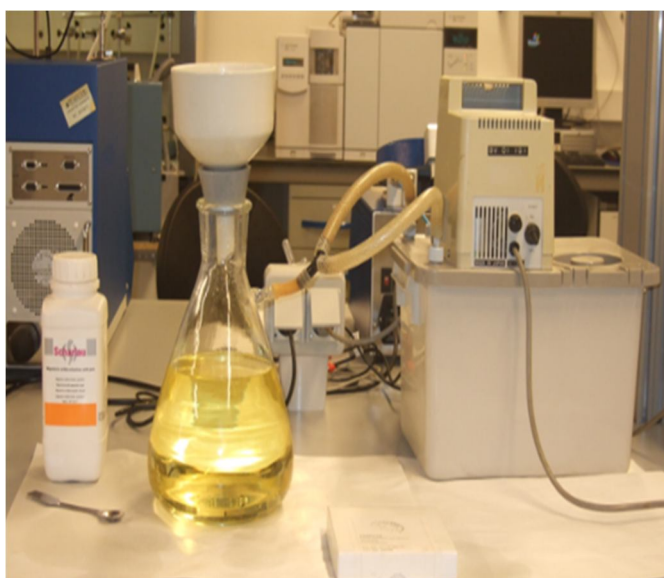


Figura A-V.4 Eliminación de las trazas de agua que quedan en el biodiésel.

Una vez terminado el proceso se recoge el biodiésel en un bote de vidrio y se etiqueta quedando listo para poder realizar las mediciones.

V.2 Reacciones previas

V.2.1 Puesta en marcha del reactor

El montaje experimental empleado consta de:

- Reactor Assembly GC-1
- Horno gran potencia
- Controlador WEST6400
- Termopares P-Selecta Sensoterm II

El reactor en el que se han llevado a cabo los experimentos es el Reactor Assembly GC-1 fabricado por High Pressure Equipment Company, en Erie, Pensilvania. El reactor es de acero y está diseñado para presiones de hasta 950 bares a 38°C. Es un reactor cilíndrico de 130 cm³ de volumen y pesa aproximadamente 10 kg. El resto de especificaciones del reactor están recogidas en la tabla A-V.1

Tabla A-V.1 Lista de materiales reactor

Descripción	Material
Tornillo de ajuste	Acero aleado
Tapa	Acero aleado
Arandela de empuje	Acero para herramienta
Cubierta	316 SS
Junta	300 SS
Cuerpo	316 SS
Collar	316 SS
Glándula	316 SS

El reactor consta de un cuerpo y de una tapa roscada con 6 tornillos en la parte superior de ésta, los tornillos deben ser cerrados con una llave dinamométrica para que estén a la presión que fija el fabricante, que corresponde a 100 N·m. En la parte central de la cabeza del reactor, se ha colocado un racor para poder introducir un termopar dentro del reactor, y de este modo, poder controlar en todo momento la temperatura real del proceso.

Durante los experimentos iniciales no se disponía de este termopar, y por lo tanto sólo era posible el control de temperatura desde el exterior del reactor. Para ello, se fija el termopar en la parte externa al reactor con una abrazadera. Se observó que la temperatura del horno difería mucho de la temperatura marcada por este termopar, y por lo tanto también variaba mucho con respecto a la interior. Por ello, se modificó la tapa para poder introducir el termopar previamente citado. El reactor debidamente cerrado se puede apreciar en la figura A-V.5.



Figura A-V.5 Reactor para la formación de aditivos

La salida del termopar va a su vez unida mediante una T a una purga, una válvula de seguridad, y a un manómetro que nos indica la presión de trabajo dentro del reactor. La válvula de seguridad se encuentra tarada a 110 bares de presión, por lo tanto si la presión en el interior del reactor supera dicha presión máxima, la válvula se abriría dejando escapar los gases y disminuyendo la presión progresivamente. Esta válvula está conectada mediante una línea a un recipiente donde es posible recoger y condensar los gases en caso de que la válvula se abra, para su posterior análisis si fuese necesario, o cuantificarlo y cerrar así el balance de materia. La instalación experimental completa se puede ver en la figura A-V.6.



Figura A-V.6 Instalación experimental para la formación de aditivos

Una vez realizadas estas mejoras en la instalación, haciendo uso del manual del controlador se optimizaron los parámetros obteniendo un mejor control. Los valores que se fijaron se pueden ver en la siguiente tabla A-V.2.

Tabla A-V.2 parámetros de control

Parámetro	Valor
FiLt	2.0
OFF 5	0
Out 1	9
Out 2	-
Pb1: Proportional band 1 (0.0% to 99.9%)	10.0
Pb2: Proportional band 2 (1 sec to 99min and OFF)	-
rSet: Integral time conter	5.00
rate: Device time constant (0.00sec to 99 min)	1.15
b.As	25
SDL (Setpoint lock)	OFF
Oph1 (Output 1 power limite)	100
Ct 1 (Output 1 cicle time)	8
h-A1 (Process high Alarm 1 value)	1150
AHY1 (Alarm 1 hysteresis)	1
POEN (Manual control enable/disable)	OFF
SPSt (Stratiergnite strategy)	0
Loc (Controler set up lock code)	10

V.2.2 Reacciones previas en Reactor Assembly GC-1

Una vez puesto en marcha el Reactor Assembly GC-1, se realizan dos reacciones previas para comprobar el comportamiento del reactor con estos reactivos. Las proporciones introducidas en estos dos ensayos previos corresponden con las relaciones usadas en las reacciones descritas en el capítulo de experimentos.

Para ello se introducen en el reactor H₂O:etanol en relación 4:1 molar y lignina con una relación solvente:lignina, 30:1 en peso. El tiempo de reacción son 4 horas alcanzando una temperatura de 350°C. Durante el transcurso de las reacciones se observa que hay que tener un control minucioso de la potencia del horno, ya que de no ser así, la temperatura aumenta rápidamente y como consecuencia aumenta significativamente la presión en el reactor hasta alcanzar a los 110 bares de presión, aliviándose la válvula de seguridad que se encuentra tarada para esta presión. De este modo, con estas dos reacciones previas se controla la relación entre el incremento de potencia y la temperatura en el horno para las posteriores reacciones. El control de temperatura se realizó controlando la potencia del horno, se inició el experimento con una potencia del 70% hasta que la temperatura del

reactor alcanzó 50°C, posteriormente se bajó la potencia del horno al 60% hasta alcanzar 100°C y así sucesivamente. Para cada rango se calcula la velocidad media de calentamiento. Las relaciones potencia/temperatura se pueden observar en la tabla A-V.3.

Tabla A-V.3 Relaciones potencia temperatura

Potencia horno [%]	Temperatura reactor [°C]	Velocidad calentamiento [°C/min]
70	50	4,93
60	100	4,15
50	125	2,05
40	200	1,82
30	270	0,96
25	300	0,24

V.2.3 Producción de lejías negras

La formación de lejías negras se lleva a cabo mediante la deslignificación de paja de trigo, obteniéndose una disolución acuosa que contiene lignina y hemicelulosa procedentes del material vegetal tratado. Como se ha comentado anteriormente, la lignina es un polímero de alto peso molecular, amorfo, complejo, orgánico e insoluble, obtenido de plantas y su estructura es fenólica, por lo tanto cabe pensar que las lejías negras, debido a su contenido en lignina, serán buenos aditivos antioxidantes.

La instalación experimental para la obtención de lejías negras es similar a la de producción de biodiésel descrita en el anexo V, en este caso se excluye el agitador, ya que no es necesario para la cocción de la paja. Se puede observar en la figura A-V.7



Figura A-V.7 Instalación experimental formación lejías negras

La paja de trigo debe ser cortada previamente en tallos no demasiado pequeños para no fragmentar totalmente las fibras, en el reactor de vidrio Sumalsa se pesan 40 gramos de paja de trigo, se añaden 3.8 gramos de NaOH disueltos en 400 gramos de H₂O y se monta la instalación experimental. Se inicia la reacción a 98°C durante 3 horas. Una vez transcurrido este tiempo se recoge el producto formado obteniéndose aproximadamente 250 gramos de lejías negras. Se realizan 2 reacciones de este tipo para obtener una cantidad mayor de producto para su posterior uso.

V.3 Obtención de aditivos a partir de lignina, 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 residuos que la contienen y glicerina mediante distintos tratamientos a distintas presiones y temperaturas.

V.3.1 Reactivos

Los reactivos que se han utilizado para la producción de aditivos para el biodiésel son:

- Lignina procedente del proceso de fabricación de pasta papelera
- Paja de trigo
- Bio-oil BTG (Holanda) procedente de la pirolisis de madera de pino
- Lejías negras
- Hidróxido de potasio, en pellets de pureza 98% (Scharlau)
- Ácido sulfúrico de pureza 98% (Carlo Erba Reagents)
- 1-Butanol (Carlo Erba Reagents)
- Acetato de isopropilo (PA-ISO PANREAC)
- Glicerina comercial (PA-ISO PANREAC)
- Glicerina de proceso purificada
- Acetato de metilo (PA-ISO PANREAC)
- Acetona (Carlo Erba Reagents)

V.3.2 Descripción del procedimiento experimental

Tanto la producción de aditivos derivados de la lignina como los derivados de la glicerina tiene lugar en el reactor GC-1 descrito en capítulos anteriores.

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

Para llevar a cabo la producción de aditivos derivados de la lignina se introduce en el reactor el compuesto fenólico correspondiente a cada experimento. Los compuestos que se van a utilizar son lignina procedente de la fabricación de papel, lejías negras, paja de trigo y bio-oil. La relación entre lignina: solvente es 1:30 en peso.

Se han probado diversos disolventes para realizar dichos experimentos, 1-butanol y acetato de isopropilo. La relación de agua: disolvente es 4:1 relación molar[32, 35]. Las cantidades se han calculado en base a 60 mL de volumen total, este volumen viene limitado por el volumen del reactor, ya que no es bueno trabajar al 100% del volumen total del reactor, se trabaja entre un 50 y un 60% del volumen del reactor. Estas cantidades se observan en la tabla A-V.4

Tabla A-V.4 Aditivos a partir de lignina y residuos que la contienen

		Materia prima	Peso Materia Prima[g]	Disolvente	Peso disolvente [g]
REACCIONES	RLi1	Lignina	1,78	Agua	26,42
				1-butanol	27,20
	RLi2	Lignina	1,23	Agua	15,21
				Acetato de Isopropilo	21,76
	RLi3	Lignina	2	Agua	60
	RLi4	Lignina	1,78	Agua	26,42
				1-butanol	27,2
	RLi5	Lignina	1,78	Agua	26,42
				1-butanol	27,20
	RLi6	Lignina	1,78	Agua	26,42
				1-butanol	27,20
	RLi7	Lignina	1,78	Agua	26,42
				1-butanol	27,20
	RLN	Lejías negras	60,96	—	—
	RP1	Paja de trigo	5	Agua	50
				Cat.(NaOH)	0,47
	Rbi1	Bio-oil	3,58	Agua	17,62
				1-butanol	18,13

Se vierten en el reactor GC-1 los reactivos mezclados previamente, se cierra la tapa del mismo mediante los tornillos de ajuste haciendo uso de la llave dinamométrica, se colocan los termopares tanto externo como interno y se ajusta la T que contiene el manómetro. Una vez montado el reactor se introduce en el horno y se coloca lana de vidrio tanto en el orificio inferior del horno como en la parte superior para evitar que el calor se disipe. Se enciende en horno y se pone en marcha el controlador, la temperatura de la reacción se regula mediante la potencia del horno. La reacción transcurre durante 4 horas a 300°C.

Transcurrido el tiempo de reacción se apaga el horno, se retira la lana de vidrio y se deja enfriar el reactor. Cuando la temperatura del interior del reactor es lo suficientemente baja como para poder manipularlo, se vierten los productos a un embudo de decantación donde se dejan el tiempo necesario para que en el caso de existir varias fases, estas se separen completamente.

Dependiendo de los productos resultantes se obtienen distintas fases. Para el caso en el que se obtienen pequeñas partículas sólidas disueltas se lleva el producto a la centrifuga a 4500 revoluciones por minuto durante 30 minutos, de este modo las partículas sólidas se separan quedando en la parte inferior del tubo de ensayo. Si la separación no es del todo correcta y se observan partículas dispersas, se filtra el producto en un embudo Büchner a vacío.

Una vez que se obtiene el líquido sin ningún tipo de partícula sólida se lleva al rotavapor a vacío y a una temperatura de 75°C para eliminar el posible exceso de disolventes. Por último, obtenido tiene el aditivo, se guarda en un vial y se etiqueta para su posterior uso.

▪ **Producción de aditivos a partir de glicerina**

El procedimiento experimental para la producción de aditivos a partir de glicerina es similar al de aditivos derivados de la lignina. Como se ha comentado anteriormente, el reactor utilizado es el mismo, sin embargo difieren los reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción.

Para llevar a cabo los experimentos se van a utilizar tanto glicerina comercial como glicerina de proceso previamente purificada. Los disolventes utilizados en este caso son acetato de metilo y acetona dependiendo de cada experimento. Los catalizadores que se han empleado son el ácido sulfúrico concentrado, y el hidróxido de potasio. La relación disolvente: glicerna es 3:1 en volumen, mientras que la cantidad añadida de catalizador es el 1% en peso con respecto a la glicerina[31]. Las cantidades correspondientes a cada experimento se encuentran detalladas en la tabla A-V.5.

Tabla A-V.5 Aditivos a partir de glicerina

		Tipo Glicerina	Peso Glicerina [g]	Disolvente	Peso disolvente [g]	Catalizador	Peso Catalizador [g]
REACCIONES	RG1	Comercial	18,9	Acetato de metilo	40,37	H ₂ SO ₄	1,89
	RG2	Comercial	18,9	Acetato de metilo	40,37	KOH	1,89
	RG3	Comercial	18,9	Acetona	35,60	H ₂ SO ₄	1,89
	RG4	Comercial	18,9	Acetona	35,60	KOH	1,89
	RG5	De proceso	18,9	Acetona	35,60	H ₂ SO ₄	1,89
	RG6	De proceso	18,9	Acetona	35,60	KOH	1,89
	RG7	De proceso	18,9	Acetato de metilo	40,37	H ₂ SO ₄	1,89
	RG8	De proceso	18,9	Acetato de metilo	40,37	KOH	1,89

Una vez disuelta la mezcla se añade al reactor, éste se cierra (tal y como se ha comentado anteriormente) y se monta la instalación experimental. La reacción se deja transcurrir durante 3 horas a 130-150°C. Alcanzando una presión de trabajo entre 6 y 10 bares.

Una vez enfriado el reactor, la manera de proceder es la misma que para el caso de los aditivos derivados de la lignina, es decir se vierte en el embudo de decantación para separar las posibles fases, posteriormente se introduce a la centrífuga si es necesario y por último al rotavapor. Una vez formados los aditivos, se guardan en viales y se etiquetan para posteriormente aditivar el biodiésel con ellos.

V.4 Métodos de análisis

V.4.1 Medida de las propiedades del biodiésel

- **Medida de la estabilidad a la oxidación**

El instrumento 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 en Alemania por la marca Petrotest. Para realizar la medida la cubeta del equipo donde se encuentra la muestra se llena con oxígeno hasta alcanzar la presión de 700 kPa se calienta posteriormente hasta 140°C y comienza la medición. El equipo en cada medición proporciona el periodo de inducción, es decir, el tiempo que transcurre desde el momento que comienza la medición hasta el momento en que empieza a aumentar rápidamente la formación de los productos de oxidación o momento en el que, debido al consumo de oxígeno por parte de la muestra, la variación de presión es de -10%. Este tiempo transcurrido, recibe el nombre de estabilidad a la oxidación. El instrumento de medida PetroOXY consta de los siguientes componentes, tal y como se puede observar en la figura A-V.8:

- Recipiente de latón hermético donde se deposita la muestra.
- Tapa y junta de cierre del recipiente.
- Compuerta automática.
- Llenado automático de oxígeno y dispositivo de escape o alivio.
- Dispositivo automático de calentamiento y enfriamiento.
- Sistema automático de detección de presión.
- Interfaz para mostrar los datos de cada test en un PC.

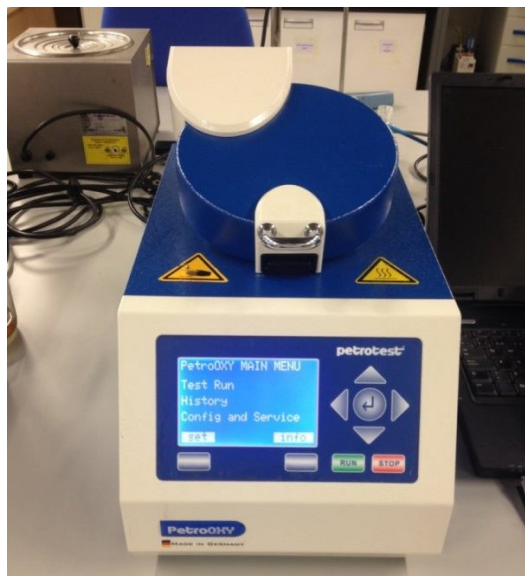


Figura A-V.8- Equipo de medición de la estabilidad a la oxidación, PetroOXY.

Para realizar la medida, se deposita un volumen de 5 ml de muestra dentro de la cubeta de latón, se cierra la tapa y se baja la compuerta de seguridad. Mediante la toma de línea de oxígeno, comienza el llenado aumentando la presión hasta 700 kPa a temperatura ambiente. Posteriormente, el recipiente a presión se calienta a 140°C y la presión es registrada en intervalos de 1 segundo hasta que se alcanza el periodo de inducción.

- **Punto de obstrucción del filtro en frío (POFF)**

El equipo empleado para determinar el punto de obstrucción de filtro en frío es 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.

El equipo consta de los siguientes componentes:

- Recipiente cilíndrico de vidrio donde se deposita la muestra.
- Pipeta de vidrio con ensanchamiento.
- Conector de pipeta metálico.
- Unidad y soporte de filtro.
- Recipiente de limpieza.
- Sonda de temperatura.

- Tubo de silicona para aspiración.
- Dispositivo automático de calentamiento y enfriamiento.

Para llevar a cabo la medida del punto de obstrucción de filtro en frío, se vierten 45 ml aproximadamente de la muestra a determinar, hasta enrasar en la muesca del recipiente cilíndrico. Se introduce la unidad de filtro que está conectada a una pipeta dentro del recipiente, el conjunto se deposita en el interior del equipo. Se introduce la sonda de temperatura, y se conecta el tubo de aspiración en la pipeta. El equipo correspondiente se puede observar en la figura A-V.9.

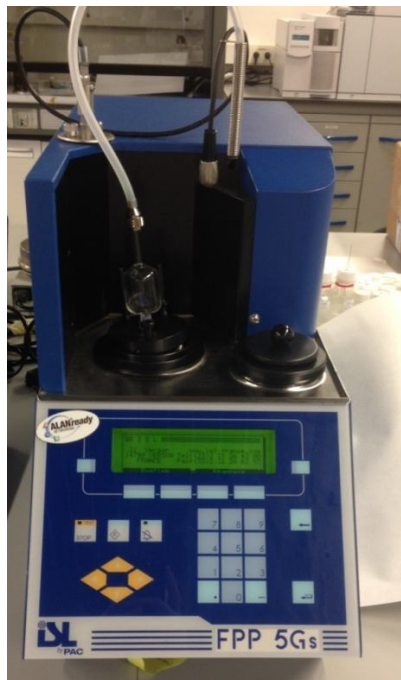


Figura A-V.9 Instrumento de medida del punto de obstrucción de filtro en frío.

El principio en el que se basa dicho equipo consiste en enfriar la muestra y aspirarla a vacío mediante el tubo conectado a la parte superior de la pipeta. Esta pipeta, a su vez, está conectada por la parte inferior a un filtro normalizado de malla metálica. En el momento en que la cantidad de cristales formados debido al descenso de la temperatura, provocan que el tiempo para llenar dicha pipeta sea superior a 60 segundos, finaliza la medida. Se anota como valor de POFF, la temperatura a la que se había realizado el filtrado inmediatamente anterior.

▪ Medida de la viscosidad

La viscosidad cinemática es la resistencia de un líquido a fluir por gravedad. El análisis de esta propiedad viene regido por la norma UNE-EN ISO 3104:1994 y consiste en medir el tiempo que tarda un volumen determinado de líquido en alcanzar una altura fijada del instrumento. El líquido fluye debido a la gravedad por el interior del capilar del viscosímetro calibrado[106].

Este análisis se debe llevar a cabo a una temperatura de 40°C, esta temperatura se controla y se mantiene constante gracias a un baño isoterma.

El equipo experimental utilizado para analizar esta propiedad se puede observar en la figura A-V.10. El equipo cuenta con un viscosímetro de la marca Cannon T-845, un baño donde se introduce el viscosímetro con un controlador de temperatura de la marca Julabo ME, y un cronómetro con el que se mide el tiempo que tarda en alcanzar dicha altura fijada.

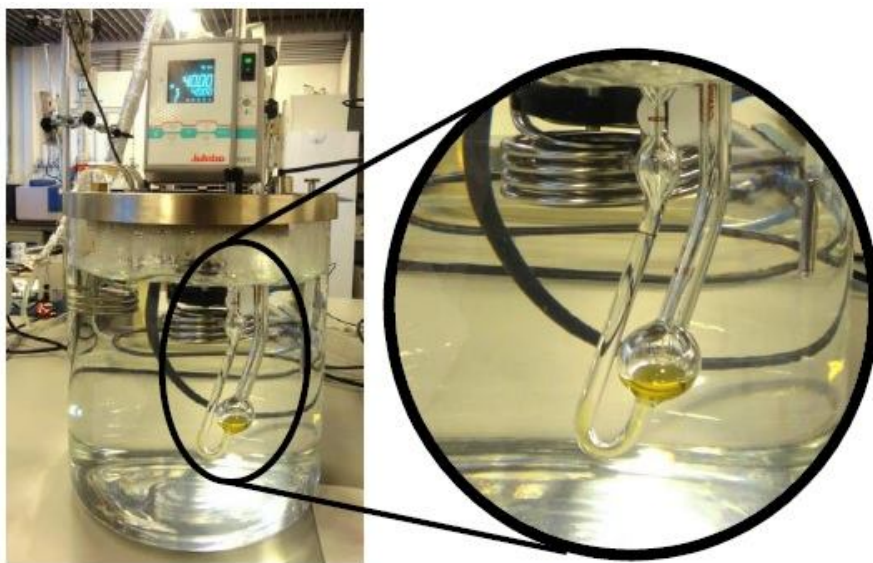


Figura A-V.10 Equipo para la medición de la viscosidad cinemática

Una vez obtenido este tiempo en segundos, para calcular la viscosidad cinemática de la muestra se debe multiplicar este resultado por una constante facilitada por el fabricante del instrumento, que en este caso para 40°C tiene un valor de 0.007465[cSt/s].

Para comenzar el análisis se limpia perfectamente el viscosímetro usando etanol como disolvente y posteriormente acetona para facilitar su secado. Se pasa una corriente de aire a través del instrumento para eliminar cualquier traza de acetona. Después se introduce un volumen de muestra por succión hasta alcanzar la segunda marca dibujada en el viscosímetro. A continuación, se tapa el orificio con mayor diámetro del tubo para mantener el líquido en el nivel correcto y evitar que fluya. Se sumerge en el baño de agua durante 10 minutos, de este modo se consigue que la muestra esté a la temperatura deseada para el análisis, 40°C. Una vez pasado este tiempo se quita el tapón del orificio del tubo y el líquido comienza a descender por el capilar del viscosímetro. Cuando este alcanza a la primera marca del instrumento se pone en marcha el cronómetro y se sigue con atención la evolución del líquido para detener el cronómetro cuando el líquido llega a la segunda marca, obteniendo como resultado del análisis una medida de tiempo.

Como se ha comentado anteriormente este tiempo expresado en segundos, se debe multiplicar por la constante facilitada por el fabricante, obteniendo así el valor de la viscosidad cinemática.

▪ **Determinación del contenido en agua**

La determinación del contenido en agua en las distintas muestras se lleva a cabo mediante un valorador Karl-Fisher Mettler-Toledo modelo C20. Es un valorador coulombimétrico, este tipo de valoradores están indicados para volúmenes pequeños de agua (rango de µg) y combinan la determinación rápida y precisa del contenido de agua.

El análisis Karl-Fisher es un método de valoración para determinar cuantitativamente el contenido de agua. Para llevar a cabo dicha valoración se dosifica un reactivo yodado en la muestra acuosa hasta que se consume el agua en su totalidad y se puede detectar yodo libre en la solución reactiva. Se trata de un procedimiento de análisis químico basado en la oxidación de dióxido de azufre con yodo en una solución de hidróxido metílico, tiene lugar la siguiente reacción química:



Para la determinación del punto final de la valoración, se aplica la indicación bivoltamétrica, es decir, el potencial desciende en el electrodo con clavija doble de platino polarizado por debajo de un valor determinado. El equipo, el cual se muestra en la figura A-V.11, consta de los siguientes elementos.

- Tubos de desecación de los frascos para valorante, solvente y desechos.
- Solvent Manager.
- Frascos para desechos y solventes.
- Brazo y vaso de valoración.
- Agitador magnético interno.
- Bureta de 5 ml.
- Adicionador de bureta.
- Tubo de desecación para el vaso de valoración.
- Electrodo con clavija doble de platino polarizado.
- Orificio para introducir la muestra.

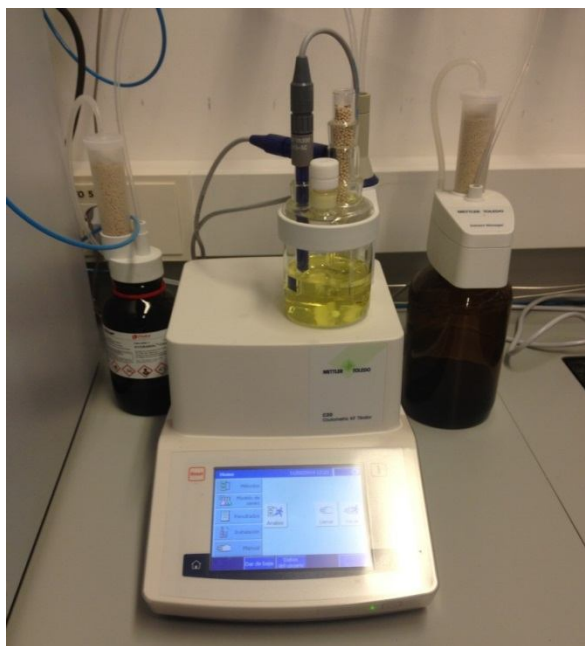


Figura A-V.11 Valorador Karl-Fhiser C-20

Para llevar a cabo la medida, en primer lugar se calibra automáticamente el equipo, se toma una jeringa con 0.6 mL de muestra aproximadamente y se tara en la balanza de precisión con ayuda de un vaso de precipitados. Se pincha el septum con la jeringa y se añade cierta cantidad. Después, se pulsa la opción iniciar muestra, el equipo te pide el peso exacto de la muestra por lo tanto se deposita la jeringa en el

vaso de precipitados introducido en la balanza de precisión y se introduce el peso que muestra en el equipo. Transcurre la reacción redox indicada anteriormente y cuando ésta finaliza, el equipo muestra por pantalla el contenido en agua de la muestra.

- **Punto de inflamabilidad (Flash Point)**

El método de ensayo utilizado para la medida del *flash point* se basa en el ensayo estandarizado según la UNE-EN ISO 2719: "Determinación del punto de inflamación, método de Pensky Martens en vaso cerrado"[107].

El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis se trata de un equipo fabricado por Petrotest, modelo PMA4 y el cual consta de los siguientes elementos:

- Vaso de latón cerrado
- Apertura automática
- Resistencia para fuente de ignición
- Termopar para control de la temperatura del flash point
- Dispositivo automático de calentamiento y enfriamiento.
- Interfaz para manejo y muestra de resultados

El método implica el calentamiento de la muestra colocada dentro de un vaso cerrado de latón. La cantidad de muestra colocada son 50 ml aproximadamente. Se hace pasar periódicamente sobre la superficie de la muestra, lugar donde se confinan los vapores, una pequeña llama o resistencia eléctrica. Al llegar a la temperatura del flash point, esta pequeña llama producirá una ignición repentina. La prevención de la pérdida de volátiles en los análisis de vaso cerrado, hacen que el resultado de este método sea más conservativo que los análisis que se hacen en vaso abierto.

Para proceder al análisis de la muestra, se llena el vaso de latón con unos 50 ml de muestra hasta llegar a la marca, se coloca el vaso con esta muestra en el interior del aparato y se cierra con la tapa donde se debe introducir la sonda que mide constantemente la temperatura del interior del vaso. Se coloca la parte superior que conecta la apertura del vaso y conecta la sonda y se empieza el análisis. El gradiente

de temperatura es constante, de 5.5 [°C/min]. La muestra se mantiene durante la medida con una agitación de 120 rpm, que corresponde al estándar ASTM D93 o UNE-EN ISO 2719 de medida de flash point en vaso cerrado.

El equipo se muestra se puede observar en la figura A-V.12.

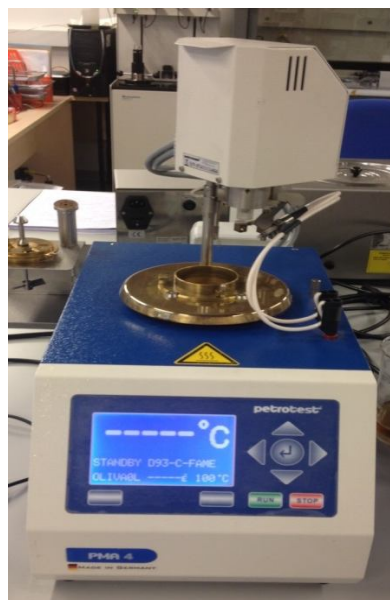


Figura A-V.12 Petrotest para medida de Flash Point

Aunque en un primer momento se planteó medir dicha propiedad para cada una de las muestras, el equipo ha estado averiado durante un periodo largo, por lo que no se ha podido completar el estudio de dicha propiedad.

V.4.2 Cromatografía de gases

El análisis de las muestras de aditivos obtenidos se realiza mediante cromatografía de gases. El 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 la figura A-V.13 se muestra el cromatógrafo empleado en los análisis de muestras.

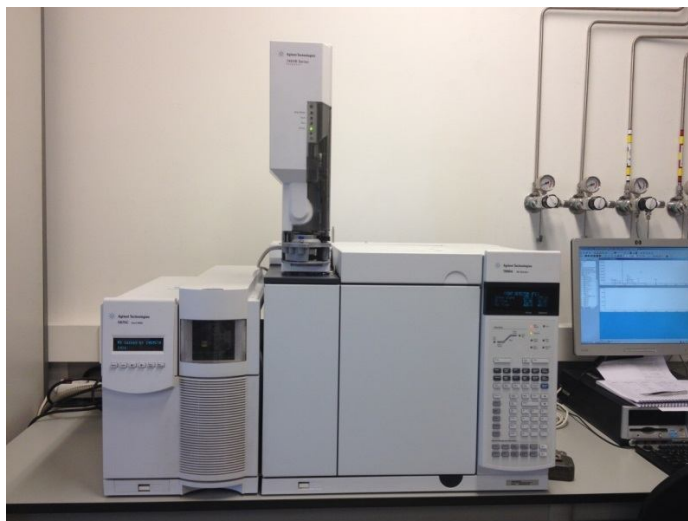


Figura A-V.13 Cromatógrafo de gases (GC-MS/FID)

Los principales parámetros del cromatógrafo se detallan a continuación:

- Columna capilar BD-17 MS con una longitud de 60 m, un diámetro interno de 0,25 mm y 0,25 μm de espesor. La temperatura máxima que alcanza la columna son 320°C.
- Helio de 99,999% de pureza como gas portador.
- Temperatura del inyector de 280°C.
- La rampa de temperatura utilizada parte de 60°C, temperatura que es mantenida durante 5 minutos; posteriormente, se sube la temperatura hasta 250°C con una rampa de 1.5[°C/min]. Se vuelve a subir la temperatura hasta 310°C con una rampa de 2[°C/min], esta temperatura final es mantenida durante 5 minutos.
- El detector masas trabajó en modo de escaneo completo entre las relaciones masa/carga (m/z) de 40 y 400.
- La identificación de los compuestos se ha realizado utilizando la librería de espectros de masas NIST 2.0.

Para llevar a cabo el análisis cromatográfico se han preparado viales con 0.5 gramos de aditivo disueltos en 5 mL de metanol. Posteriormente, se ha trasvasado el contenido a un vial más pequeño para ser analizado en el cromatógrafo. Las distintas muestras que contienen los aditivos obtenidos a lo largo de este trabajo se muestran en las figuras A-V.14 y A-V.15.

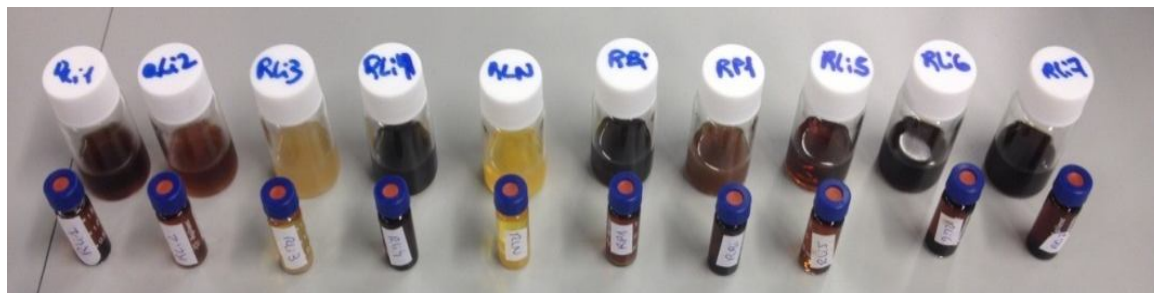


Figura A-V.14 Muestras de aditivos derivados de lignina y residuos que la contienen

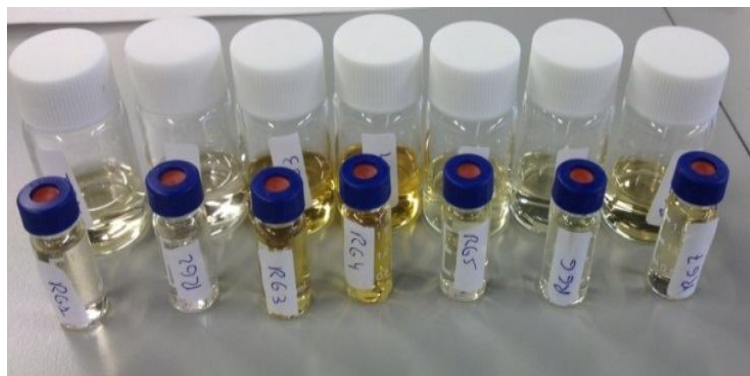


Figura A-V.15 Muestras de aditivos derivados de glicerina

ANEXO VI RESULTADOS

Los resultados del presente proyecto que se van a mostrar son los correspondientes a:

- Los ensayos y reacciones previas para el control de temperatura y presión en el reactor y para la obtención de algunas materias primas necesarias para las reacciones posteriores.
- La determinación de ciertas propiedades del biodiésel, como son el contenido en agua, la estabilidad a la oxidación y el punto de obstrucción de filtro en frío.
- El estudio y caracterización de los aditivos formados tanto a partir de la lignina y residuos con contenido en lignina, como a partir de la glicerina.
- El estudio de la influencia de los aditivos obtenidos sobre la estabilidad a la oxidación, el punto de obstrucción de filtro en frío y viscosidad cinemática del biodiésel.

VI.1 Ensayos previos

VI.1.1 Determinación del error experimental de medida de las propiedades del biodiésel

En la realización de este proyecto las medidas más relevantes son la estabilidad a la oxidación, el punto de obstrucción del filtro en frío, sin embargo, se realizan también medidas de la viscosidad cinemática y el contenido en agua del biodiésel. Por lo tanto resulta importante conocer la repetitividad de ambos equipos de medida, descritos detalladamente en el anexo V. Los resultados obtenidos del instrumento de medida de la estabilidad a la oxidación se pueden observar en la tabla A-VI.1, mientras que los resultados de repetitividad en las medidas del punto de obstrucción del filtro en frío, viscosidad cinemática y contenido en agua, se muestran en las tablas A-VI.2 - VI.4, respectivamente.

Tabla A-VI.1 Medidas de repetitividad de la estabilidad a la oxidación.

Número de medidas	OXY [min]
1	15,25
2	15,28
3	15,33
4	15,25
5	15,29
Media	15,28
Desviación estándar	0,03
Coefficiente de Variabilidad	0,22%

Tabla A-VI.2 Medidas Repetitividad POFF

Número de medidas	POFF [°C]
1	-6
2	-6
3	-5
4	-6
5	-6
Media	-5.79
Desviación estándar	0,5
Coefficiente de Variabilidad	7.73%

Tabla A-VI.3 Medidas Repetitividad Viscosidad cinemática

Número de medidas	Viscosidad cinemática [cSt]
1	4,00
2	4,01
3	3,98
4	4,06
5	3,94
Media	4,00
Desviación estándar	0,04
Coefficiente de Variabilidad	1,10%

Tabla A-VI.4 Contenido en agua del biodiésel

Número de medidas	Contenido en agua [%peso]
1	0,036
2	0,047
3	0,036
4	0,046
5	0,048
Media	0,042
Desviación estándar	0,006
Coefficiente de Variabilidad	0.143%

El coeficiente de variación representa el grado de variabilidad de las medidas, hasta un 7% la medida se considera precisa; entre el 8 y el 14%, significa que existe una precisión aceptable; entre el 15 y el 20%, la precisión es regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución; y por último un coeficiente de variabilidad mayor del 20% indica que la estimación es poco precisa y se recomienda utilizarla sólo con fines descriptivos (tendencias no niveles).

La desviación estándar proporciona el grado de dispersión de los datos, por lo tanto cuanto menor sea dicho valor, menor será la dispersión, menor será el coeficiente de variación y mayor será la precisión de las medidas. Los resultados mostrados en las tablas anteriores muestran que la repetitividad de los equipos es adecuada, ya que los valores obtenidos del coeficiente de variabilidad se sitúan entre 0 y 7%. Se puede concluir, a la vista de los resultados, que ambos equipos tienen un coeficiente de variación pequeño, y por lo tanto, su repetitividad es muy buena.

VI.2 Formación de aditivos

Una vez que se realizan los experimentos necesarios para la formación de cada uno de los aditivos, se extrae la muestra del reactor, se separan las distintas fases, si las hay, para su posterior cuantificación.

VI.2.1 Formación de aditivos derivados de la lignina y de residuos que la contienen

Para la formación de aditivos a partir de lignina o de residuos que contiene lignina, se han llevado a cabo 10 experimentos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A-VI.5.

Tabla A-VI.5 Aditivos derivados de la lignina

		N° Fases	Peso Fase [g]		Peso Fase Lignínica [g] después Rotavapor vacío 75 [°C]	Presión de trabajo [bar]
			Peso F. Lignínica	Peso fase acuosa		
REACCIONES	RLi1	2	27,36	19,84	16,61	110
	RLi2	1	17,13	—	14,01	75
	RLi3	2	48,73	Sólidos	29,65	72
	RLi4	2	10,32	11,25	6,27	110
	RLN	2	38,25	19,84	35,32	75
	RP1	1	48,29	—	21,29	110
	RBi1	2	5,39	9,26	3,78	90
	RLi5	2	9,27	12,56	4,04	100
	RLi6	2	19,82	29,57	17,06	98
	RLi7	2	26,01	20,29	14,73	96

En la tabla A-VI.5 se recogen tanto el número de fases como los pesos de cada una de las fases. Posteriormente la fase lignínica, que es la que contiene los fenoles, se introduce en el rotavapor para eliminar el posible exceso de solvente, aunque éste haya quedado en su mayoría en la fase acuosa. Finalmente se pesa la muestra que se extrae del rotavapor, se vierte a un vial y se etiqueta para su posterior uso como aditivo.

Si se comparan los datos de esta tabla con los datos de la tabla A-V.4 (cantidades introducidas en el reactor), se puede observar que los balances de materia descuadran en varios de los experimentos. Los mayores descuadres se producen en los experimentos donde la presión alcanza los 110 bares, debido a que la válvula de seguridad se tabuló para esta presión, y cuando el interior del reactor alcanzó dicha presión, la válvula se liberó expulsando parte de la muestra hasta que la presión

quedo por debajo de 110 bares de presión. A la vista de los resultados hace pensar que la pérdida de ese material no afecta de una forma importante a las propiedades del líquido que se recupera. Puesto que, como se ha visto en la memoria, el experimento RLi4 fue el que mayores mejoras produjo, siendo el que mayor presión alcanzo y por lo tanto mayor cantidad de muestra perdió.

VI.2.2 Formación de aditivos derivados de la glicerina

Los aditivos formados a partir de glicerina comercial y glicerina de proceso se realizan según los experimentos descritos en la memoria. Una vez finalizadas las distintas reacciones se toman las muestras para su posterior tratamiento. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla A-VI.6.

Tabla A-VI.6 Aditivos derivados de glicerina

		Nº Fases	Peso Fase [g]		Peso Fase Aditivo [g] después Rotavapor vacío 75 [°C]	Presión de trabajo [bar]
			Peso F. Aditivo	Peso fase densa		
REACCIONES	RG1	1	37,82	—	36,76	8
	RG2	2	34,11	11,88	11,62	4
	RG3	2	46,8	10,89	28,60	10
	RG4	2	32,64	11,94	—	4
	RG5	2	46,47	3,80	46,12	8
	RG6	2	45,30	2,65	—	6
	RG7	2	51,26	1,58	28,67	8
	RG8	2	44,65	6,82	9,95	8

En la tabla A-VI.6 se muestran los pesos de cada fase, en todas las reacciones, a excepción de la primera, se obtienen 2 fases. Una fase mucho más densa, que podría contener glicerina que no ha reaccionado junto con otros productos, y una fase menos densa que contiene cetonas y otros productos junto con un posible exceso de disolvente. Para eliminar este posible exceso, se introduce la muestra en el rotavapor. Finalmente se vierte la cantidad resultante a un vial y se etiqueta para su posterior uso.

VI.3 Estudio de la influencia de los aditivos a partir de derivados de la lignina y residuos que la contienen sobre las propiedades del biodiésel

Como se ha comentado anteriormente en la memoria, se ha repetido el experimento RLi1 cuatro veces, para comprobar la reproducibilidad. En la tabla A-VI.7 se observan la media y la varianza de cada punto de adición para dichos experimentos.

Tabla A-VI.7 Medias y desviaciones de los experimentos repetidos

	% Mejora OXY con 1% aditivo	% Mejora OXY con 1,8% aditivo	% Mejora OXY con 2,8% aditivo	% Mejora OXY con 8% aditivo
RLi1	20,92	35,46	58,23	163,35
RLi4	47,50	86,61	134,94	241,75
RLi5	35,48	70,34	96,66	205,51
RLi6	40,57	64,19	92,99	179,24
RLi7	48,53	69,2	104,84	204,41
Media	37,01	62,58	94,17	197,08
Varianza	126,00	346,57	754,70	890,12
Desviación estándar	11,23	18,62	27,47	29,83
Coefficiente de variabilidad	30.34%	29.75%	29.17%	15.14%

Como se puede observar en la tabla anterior, las desviaciones estándar y los coeficientes de variabilidad para cada muestra con distintos porcentajes de aditivo corresponden con valores altos, debido a que los valores obtenidos para cada experimento difieren unos de otros. Por lo tanto, como se ha comentado en la memoria la reproducibilidad de los experimentos no es exacta.

Para poder analizar las diferentes tendencias de cada aditivo sobre la estabilidad a la oxidación se estudia la función que mejor representa esta tendencia. En la tabla A-VI.8 se puede ver la pendiente de cada una de las líneas de tendencia, así como su ordenada en el origen.

Tabla A-VI.8 Ajuste lineal de los datos de estabilidad de la oxidación para aditivos a partir de lignina y residuos que la contienen

Aditivos	Pendiente	Ordenada en el origen	Regresión R^2
RLi1	2,68	13,34	0,9995
RLi2	-0,20	13,26	1
RLi3	0,69	18,38	0,9207
RLi4	4,7	20,10	0,9566
RLN	0,59	17,27	0,9564
RP1	-0,15	15,81	0,4465
RBi	0,83	16,79	0,9342
RLi5	6,64	15,50	0,9599
RLi6	2,47	13,49	0,9647
RLi7	2.84	13,52	0,9704

Se puede observar, en la tabla anterior, que algún ajuste lineal no tiene muy buena regresión, por lo que se podría pensar que quizá el ajuste no es lineal, como en el resto de los aditivos, y se ajustaría mejor a otro tipo de función. El aditivo RP1 es el que peor regresión tiene, con un valor de 0.4465. En los resultados anteriores se observa que este aditivo empeora la estabilidad a la oxidación, por lo tanto, no tener una buena regresión lineal no supone ningún problema ya que este resultado no es el esperado y por lo tanto no se considera como posible aditivo.

Estas tendencias se pueden observar del mismo modo en la figura A-VI.1.

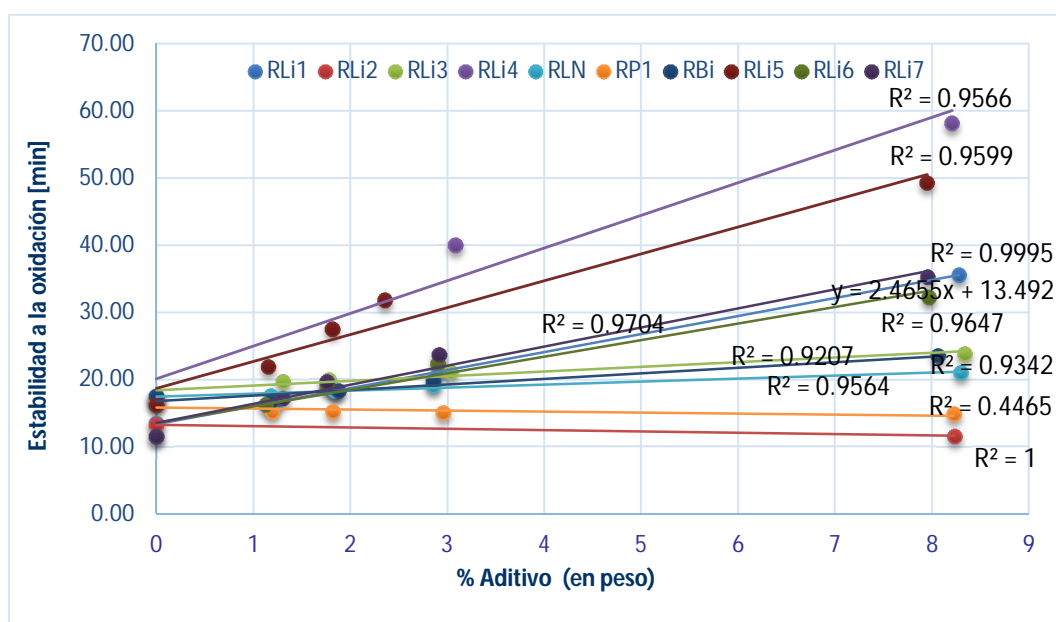


Figura A-VI.1 Estabilidad a la oxidación del biodiésel con distintos aditivos y porcentajes añadidos de los mismos

Como se puede comprobar en la figura A-VI.1, el aditivo que posee una mayor pendiente es el RLi4. El hecho de tener mayor pendiente, provoca que para un mismo aumento del porcentaje de aditivo, se tiene un mayor efecto en la mejora de la estabilidad a la oxidación con respecto a los demás aditivos. El mejor resultado se corresponde con el producido a partir de lignina, utilizando como disolvente 1-butanol y agua. Tras los resultados obtenidos, se podría plantear estudiar dicha reacción en distintas condiciones a las estudiadas o incluso empleando catalizadores de manera que se mejore el craqueo térmico de la lignina que contienen los diferentes compuestos y se favorezca así la solubilidad en el disolvente empleado.

La viscosidad cinemática es otra de las propiedades que se ha estudiado para poder comparar la influencia de estos aditivos sobre esta propiedad. Los resultados se muestran en la tabla A-VI.9.

Tabla A-VI.9 Viscosidad cinemática de aditivos derivados de lignina y residuos que la contienen

	0% aditivo	≈ 1% aditivo		≈ 1,8% aditivo		≈ 3% aditivo		≈ 8% aditivo		Media	Desviación estándar
	V.C.	% real	V.C.	% real	V.C.	% real	V.C.	% real	V.C.		
RLi1	3,98	1,22	4,01	1,83	4,03	2,92	3,99	8,28	4,00	4,00	0,02
RLi2	3,97	1,25	3,89	1,81	4,03	2,98	4,01	8,23	3,94	3,96	0,05
RLi3	4,02	1,30	4,01	1,78	3,99	3,03	4,03	8,34	3,87	3,98	0,05
RLi4	3,96	1,27	4,04	1,81	4,00	3,08	4,01	8,21	4,02	4,01	0,04
RLi5	4,03	1,15	4,01	1,82	4,00	2,89	4,10	7,95	4,05	4,04	0,04
RLi6	4,02	1,13	3,97	1,76	4,02	2,90	4,02	7,97	4,03	4,01	0,02
RLi7	4,00	1,31	3,97	1,76	4,01	2,92	3,95	7,96	4,00	3,99	0,02
RLN	3,89	1,18	4,01	1,84	3,98	2,86	4,00	8,30	4,01	3,98	0,05
RP1	3,94	1,19	3,98	1,82	3,96	2,95	4,00	8,23	4,01	3,98	0,03
RBi1	3,98	1,19	4,02	1,88	4,01	2,86	4,00	8,07	4,00	4,00	0,02

Como se puede observar en la tabla A-VI.9, los valores de la viscosidad cinemática no se ven afectados por la cantidad aditivo añadido. Los valores de cada una de las medidas difieren ligeramente, si se comparan las desviaciones estándar para cada experimento, con la desviación estándar del equipo de medida (tabla A-VI.4) que tiene un valor de 0.04, se puede ver que estas pequeñas variaciones en la viscosidad cinemática son debidas a la variabilidad del equipo de medida.

VI.4 Estudio de la influencia de los aditivos a partir de glicerina sobre las propiedades del biodiésel

Los resultados de la medida de la estabilidad a la oxidación para los distintos aditivos se muestran gráficamente en la figura A-VI.2

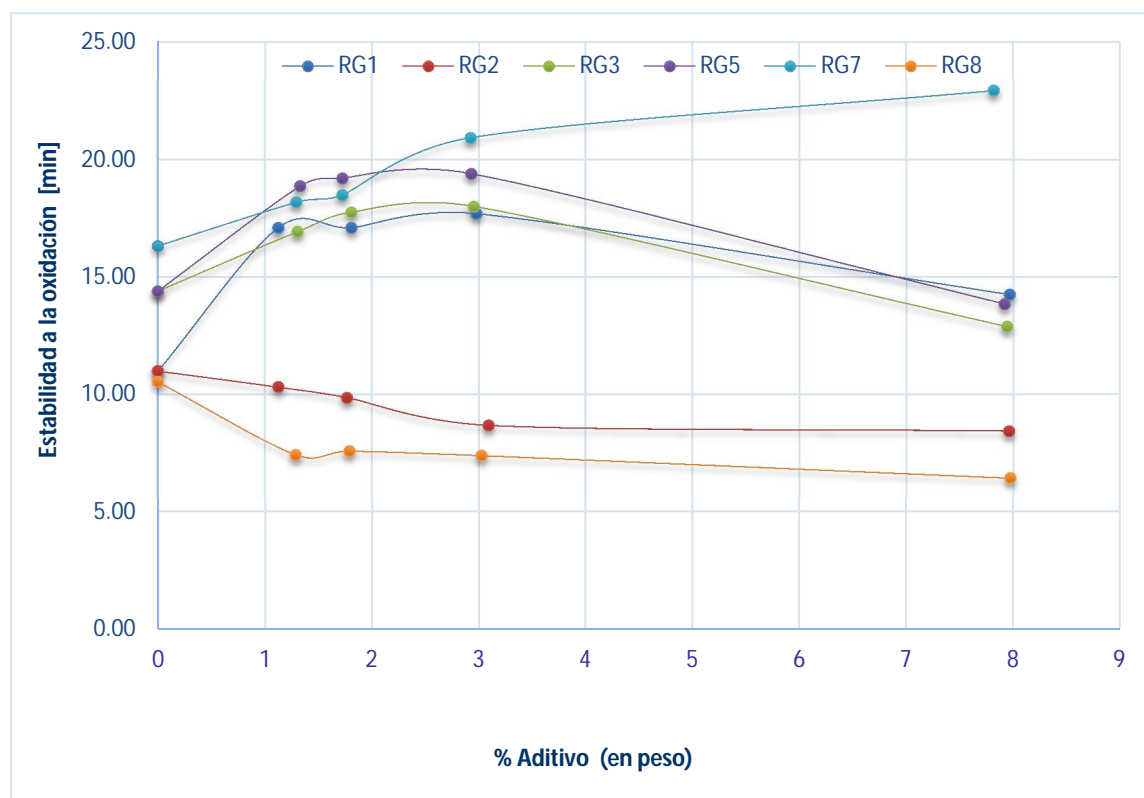


Figura A-VI.2 Estabilidad a la oxidación del biodiésel con distintos aditivos a partir de glicerina y porcentajes añadidos de los mismos

En la figura A.VI.2 se observa que 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, y utilizando como catalizador ácido sulfúrico concentrado, seguido de los aditivos RG3, RG5 y RG7. Estos aditivos están constituidos en mayor parte por cetonas, las cuales podrían interrumpir la reacción en cadena para la oxidación del biodiésel, tal y como se ha comentado en capítulos anteriores. Aunque típicamente se emplean antioxidantes para mejorar la estabilidad del biodiésel, estos compuestos al poder interrumpir la reacción en cadena pueden conseguir frenar en cierto grado el envejecimiento del biodiésel provocando una mejora en dicha propiedad.

Por otro lado, los datos de los análisis de la viscosidad cinemática sobre los aditivos formados derivados de la glicerina quedan representados en la tabla A-VI.10.

Tabla A-VI.10 Viscosidad cinemática de aditivos derivados de glicerina

	0% aditivo	≈ 1% aditivo		≈ 1,8% aditivo		≈ 3% aditivo		≈ 8% aditivo		Media	Desviación estándar
	V.C.	% real	V.C.	% real	V.C.	% real	V.C.	% real	V.C.		
RG1	4,12	1,13	4,03	1,81	4,09	2,98	3,98	7,96	4,01	4,05	0,05
RG2	4,12	1,13	4,02	1,85	4,09	3,09	4,03	7,96	4,10	4,07	0,05
RG3	4,01	1,30	4,06	1,81	4,04	2,95	3,98	7,94	4,01	4,02	0,03
RG5	4,01	1,33	4,04	1,72	3,98	2,93	4,00	7,92	3,91	3,99	0,05
RG7	4,00	1,30	4,06	1,73	4,02	2,92	4,03	7,82	4,02	4,03	0,02
RG8	4,00	1,29	4,04	1,79	4,06	3,02	4,03	7,97	3,99	4,02	0,03

Como se ha mencionado anteriormente los aditivos formados a partir de la glicerina tampoco influyen sobre la viscosidad cinemática del biodiésel.

VI.5 Estudio de la influencia de aditivo doble.

Para la formación de muestras con aditivo doble se han tomado dos aditivos. El aditivo derivado de la lignina resultante de la unión de aditivos RLi1, RL4, RLi5, RLi6 y RLi7, y el aditivo de acetatos de glicerina.

VI.5.1 Obtención de aditivos de acetatos de glicerina

La obtención del aditivo de acetatos de glicerina (triacetina, diacetina y monoacetina) se lleva a cabo a partir de la glicerina producida por transesterificación básica en la reacción de obtención del biodiésel del presente proyecto, y acetato de metilo. Se mezclan las cantidades determinadas de glicerina, acetato de metilo e hidróxido de potasio en un matraz de dos bocas de 500 ml, una boca servirá para conectar el matraz al sistema de refrigeración, y la otra para introducir una sonda que nos permita controlar y mantener constante la temperatura. Se introduce el matraz a continuación en un baño de parafina, para que el calor suministrado por la placa calefactora sea uniforme en toda la mezcla, además de proporcionarle agitación máxima. Se deja reaccionar durante seis horas.

Pasado este tiempo, se trasvasa la mezcla reaccionada a un matraz apto para acoplar a rotavapor, con el fin de eliminar el exceso de acetato de metilo y el metanol producido durante la reacción. La muestra se mantiene unos 20 minutos en el rotavapor, a 45°C y a vacío. El proceso se describe detalladamente en el artículo mostrado en la bibliografía[43].

Se comprueba que el aditivo formado mejora de manera significativa el punto de obstrucción de filtro en frío del biodiésel producido con aceite de girasol, bajando la temperatura de POFF hasta 5°C. Es por esto que se hace uso de este aditivo para la formación de muestras de aditivo doble.

VI.5.2 Preparación de muestras de aditivo doble.

Para la preparación de muestras de aditivo doble, como se ha comentado en la memoria, se toman distintos porcentajes de aditivo formado a partir de la lignina (denominado L), y de aditivo de acetatos de glicerina (denominado B). En la tabla A-VI.11 se pueden observar estas proporciones, con el fin de obtener porcentajes totales similares a los utilizados en las muestras anteriores.

Tabla A-VI.11 Porcentajes de aditivos

Aditivos	Peso Ad. Lignina	Peso Ad. Acetinas	P.Total	%Lignina	%Acetinas	%Total
AD1-1(25%L-75%B)	0,2285	0,6354	60,08	0,38	1,06	1,44
AD1-2(50%L-50%B)	0,4501	0,4578	60,00	0,75	0,76	1,51
AD1-3(75%L-25%B)	0,6768	0,2278	60,12	1,13	0,38	1,50
AD3-1(25%L-75%B)	0,4562	1,3667	60,08	0,76	2,27	3,03
AD3-2(50%L-50%B)	0,9056	0,9103	60,19	1,50	1,51	3,02
AD3-3(75%L-25%B)	1,3601	0,4632	60,01	2,27	0,77	3,04
AD8-1(25%L-75%B)	1,2098	3,6030	60,03	2,02	6,00	8,02
AD8-2(50%L-50%B)	2,4030	2,4130	60,13	4,00	4,01	8,01
AD8-3(75%L-25%B)	3,6050	1,2090	60,55	5,95	2,00	7,95

VI.5.2 Estudio de la influencia del aditivo doble sobre la estabilidad a la oxidación.

Se ha realizado el análisis de la influencia del porcentaje de cada aditivo sobre la estabilidad a la oxidación. Para dicho análisis se ha utilizado el programa *Desing Expert* donde se han introducido 2 variables, el porcentaje de aditivo derivado de la lignina, producido en este proyecto, y el porcentaje del aditivo de acetatos de glicerina, producido en el otro proyecto. Como variable resultado se ha introducido la mejora en la estabilidad a la oxidación. El resultado de esta influencia se puede observar en la figura A-VI.3.

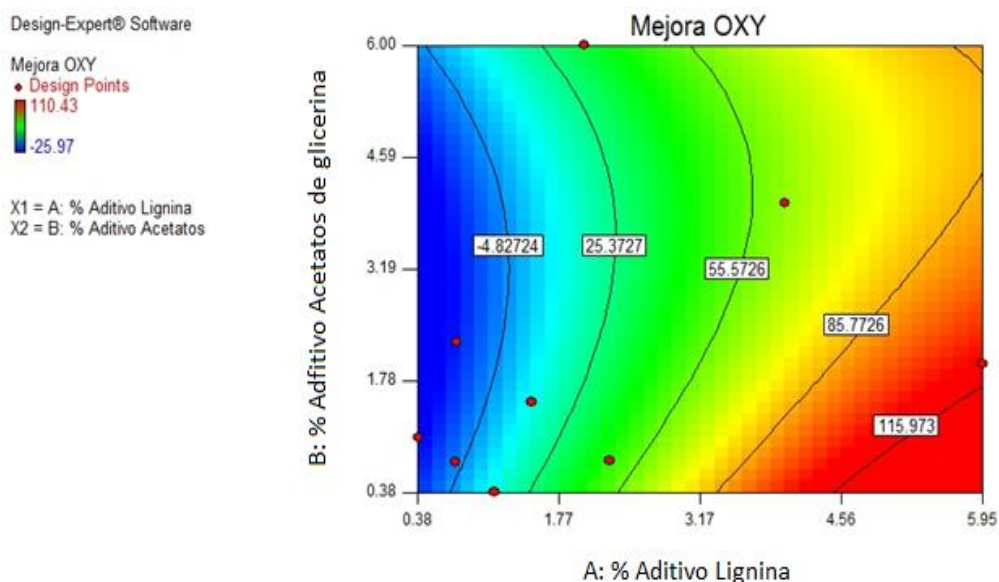


Figura A-VI.3 Influencia del aditivo doble sobre la estabilidad a la oxidación

El aditivo producido a partir de lignina y la mejora en la estabilidad a la oxidación tienen una correlación próxima a uno. El aumento de este porcentaje es directamente proporcional a la mejora en la estabilidad a la oxidación. Sin embargo, el aditivo de acetatos de glicerina empeora dicha propiedad.

En la figura A-VI.3, se puede observar que la mezcla de dichos aditivos, dependiendo del porcentaje que haya de cada uno de ellos, proporcionan una respuesta distinta a la mejora en la estabilidad a la oxidación. Las mejoras más significativas se obtienen a altos porcentajes de aditivo de lignina y bajos porcentajes de aditivo de acetatos de

glicerina. Como se ha comentado en la memoria, el uso de los aditivos conjuntamente, no produce mayor mejora en la estabilidad a la oxidación que el uso exclusivo del aditivo formado a partir de lignina, que conseguía mejoras en torno al 130%, para porcentajes del 3% de aditivo en peso.

VI.5.3 Estudio de la influencia del aditivo doble sobre la obstrucción de filtro en frío y la viscosidad cinemática.

En la tabla A-VI.12 se puede observar la media y la desviación estándar de las medidas de ambas propiedades para cada muestra de aditivo mixto.

Tabla A-VI.12 Media y desviación estándar de POFF y viscosidad cinemática para aditivo mixto

Propiedad	Media	Desviación Estándar
POFF	-5,7	0,5
Viscosidad Cinemática	4,01	0,02

Como se puede comprobar en la tabla A-VI.12 la desviación estándar de la obstrucción de filtro en frío y la de la viscosidad cinemática entran dentro de la variabilidad del equipo. Por lo tanto, no existe variación de estas propiedades para los distintos porcentajes de aditivo mixto.

VI.6 Caracterización de muestras

VI.6.1 Caracterización de aditivos derivados de lignina

En este apartado se muestran los resultados correspondientes al estudio de la composición de los aditivos obtenidos a partir de lignina. Para calcular los porcentajes de cada compuesto en el aditivo se han tenido en cuenta las áreas de los compuestos mayoritarios. Los resultados se muestran en las tablas A-VI.13 - A-VI.22.

Tabla A-VI.13 Composición de aditivo RLi1

RLi1			
Compuesto	Tiempo retención [s]	Área	%Compuesto
2-Hexenal, 2-etil-	23,887	1139792	1,18
Fenol, 2-metoxi-	38,227	11775591	12,15
Feniletil Alcohol	40,919	844683	0,87
Fenol, 2-etil-	43,333	2810560	2,90
Fenol, 2-metoxi-4-metil-	46,928	1362320	1,41
1,2-Bencenodiol	47,973	5416002	5,59
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	54,078	7560662	7,80
1,2-Bencenodiol, 3-metoxi-	55,992	2227656	2,30
1,2-Bencenodiol, 4-metil-	56,386	1419764	1,46
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	60,998	2279283	2,35
1,3-Bencenodiol, 4-etil-	64,603	3306397	3,41
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,357	2823751	2,91
Ácido pentadecanoico, 14-metil-	93,415	3016108	3,11
9-Ácido octodecanoico-, metil ester	105,663	20946939	21,61
9,12- Ácido octodecanoico, metil ester	106,691	27563109	28,44
Ácido hexadecanoico, butil ester	108,512	2440809	2,52

Tabla A-VI.14 Composición de aditivo RLi2

RLi2			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	28,904	723148	18,41
2-Ciclopenten-1-ono, 2,3-dimetil-	34,042	669136	17,04
Fenol, 4-metil-	34,798	1000918	25,49
Fenol, 4-etil-	43,325	1533893	39,06

Tabla A-VI.15 Composición de aditivo RLi3

RLi3			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Fenol, 2,6-dimetoxi	66,314	1786370	100

Tabla A-VI.16 Composición de aditivo RLi4

RLi4			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Fenol, 2-metil-	32,982	3961084	1,54
Fenol, 4-metil-	34,875	6610905	2,57
Fenol, 2-metoxi-	38,407	99192485	38,63
Fenol, 4-etil-	43,405	20970143	8,17
Fenol, 2-metoxi-4-metil-	46,958	10396025	4,05
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	54,166	52776436	20,55
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	61,025	16121654	6,28
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,455	27234914	10,61
Ácido 9-octadecanoico, metilester	105,591	4757534	1,85
Ácido 9,12-octadecanodioico	106,588	3404060	1,33
Ácido hexadecanoico, butil ester	108,545	11339904	4,42

Tabla A-VI.17 Composición de aditivo RLi5

RLi5			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Fenol, 2-metoxi-	38,238	21343265	42,44
Fenol, 4-etil-	43,308	2593999	5,16
Fenol, 2-metoxi-4-metil-	46,909	1643739	3,27
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	54,061	11115011	22,10
1,2-Bencenodiol, 3-metoxi-	55,958	1496259	2,98
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	60,972	1482306	2,95
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,381	10615829	21,11

Tabla A-VI.18 Composición de aditivo RLi6

RLi6			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Fenol, 2-metoxi-	38,224	21251245	35,54
Fenol, 4-ethyl-	43,304	1856037	3,10
Fenol, 2-metoxi-4-metil-	46,905	1230856	2,06
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	54,056	8810128	14,73
1,2-Bencenodiol, 3-metoxi-	55,965	2344006	3,92
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,374	10717161	17,92
Etanona, 1-(3,5-dimetoxifenil)	99,042	2784434	4,66
Ácido hexadecanoico	108,492	2618584	4,38
Ácido acético, octadecil ester	146,31	8188531	13,69

Tabla A-VI.19 Composición de aditivo RLi7

RLi7			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Fenol, 2-metoxi-	38,227	25591194	31,44
Fenol, 4-ethyl-	43,304	2668452	3,28
Fenol, 2-metoxi-4-metil-	46,909	1630542	2,00
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	54,057	11679477	14,35
1,2-Bencenodiol, 3-metoxi-	55,972	3941005	4,84
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	60,973	1542586	1,89
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,382	12710440	15,61
Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-	70,61	1080664	1,33
Etanona, 1-(3,5-dimetoxifenil)	99,054	4882948	6,00
Ácido hexadecanoico	108,493	3221518	3,96
Ácido acético, octadecil ester	146,317	12458759	15,30

Tabla A-VI.20 Composición de aditivo RBi

RBI			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
2-Ciclopenten-1-ona, 3,4-dimetil	29,253	4885483	1,15
Fenol, 2-metil-	33,077	14274795	3,35
Fenol, 3-metil-	35,013	23011256	5,40
2-Ciclopenten-1-one, 2,3,4-trimetil	37,537	5928467	1,39
Fenol, 2-metoxi-	38,408	101705389	23,87
Fenol, 3-etil-	40,503	3309732	0,78
Fenol, 2,5-dimetil-	41,472	7622880	1,79
Fenol, 4-ethyl-	43,434	12734981	2,99
Fenol, 4-metoxi-3-metil-	45,43	12734981	2,99
Fenol, 2-methoxi-4-metil-	47,183	92661459	21,75
1,2-Bencenodiol	48,099	15080178	3,54
Fenol, 2-(1-metiletil)-	49,764	3885284	0,91
Fenol, 2-propil-	51,271	4445074	1,04
1,2-Bencenodiol, 4-metil-	56,577	17820348	4,18
Fenol, 4-metoxi-2,3,6-trimetil-	60,178	8426059	1,98
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	61,147	80395277	18,87
1,3-Bencenodiol, 4-ethyl-	64,792	12533496	2,94
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,649	4668787	1,10

Tabla A-VI.21 Composición de aditivo RP1

RP1			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Oxima metoxi-fenil	14,141	407035	11,60
3-Pyridinol, 2,6-dimetil-	45,864	1370031	39,04
Bencenometanamina, 4-metoxi-	51,529	814031	23,20
2-Benzotiazolamina	57,433	918149	26,16

Tabla A-VI.22 Composición de aditivo RLN

RLN			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Fenol, 2-metoxi-	38,111	855304	11,42
Benzofurano, 2,3-dihidroxi-	49,935	2534660	33,85
2-Metoxi-4-vinilfenol	59,128	3889643	51,95
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,310	207259	2,77

Los reactivos y las condiciones de reacción para los experimentos RLi1, RLi4, RLi5, RLi6 y RLi7 son los mismos en todos los casos; por lo tanto, se mezclan estos aditivos para conseguir un único aditivo, la caracterización de este aditivo se muestra en la tabla A-VI.23.

Tabla A-VI.23 Composición de aditivo Lignina

Aditivo Lignina			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Tetrametil silicato	10,299	1025625	1,14
2-Ciclopenten-1-ona,2,3-dimetil	34,009	1106520	1,23
Fenol, 4-metil-	34,781	831145	0,92
Fenol, 2-metoxi-	38,186	27143746	30,12
feniletil Alcohol	40,868	1458425	1,62
Fenol, 4-ethyl-	43,294	4264800	4,73
2-Metoxi-5-metilfenol	46,892	2356412	2,62
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	54,043	14558405	16,16
Fenol, 2-metoxi-4-propil-	60,961	2387703	2,65
Fenol, 2,6-dimetoxi-	66,321	5383110	5,97
Dietil ftalato	84,524	2321414	2,58
Ácido 9,12-octadecanodioico	106,58	12380047	13,74
Ácido acético, octadecil ester	146,30	14890752	16,53

▪ **Estudio de la influencia paramétrica entre el porcentaje compuestos mayoritarios de aditivos formados a partir de lignina y la estabilidad a la oxidación.**

Como se puede observar en las tablas anteriores todos los aditivos formados a partir de la lignina contienen grupos fenólicos. Como se ha comentado en la memoria, estos grupos son buenos antioxidantes. Por lo tanto, cabe pensar que el comportamiento de estos aditivos, que contiene grupos fenólicos, va a mejorar la estabilidad a la oxidación, aumentando significativamente el tiempo de oxidación.

Se ha realizado un estudio de influencia paramétrica (*Desing Expert*) para analizar la influencia del porcentaje de compuestos mayoritarios con la mejora de la estabilidad a la oxidación. Para ello se toman los compuestos mayoritarios, 4-etil-2-metoxifenol y 2-metoxifenol. Se representa la mejora en la estabilidad a la oxidación frente al porcentaje de cada uno de los compuestos y se observan correlaciones próximas a 1 para ambos compuestos. En las figuras A-VI.4 y A-VI.5 se puede ver esta influencia.

Design-Expert® Software

Mejora Oxy

X1 = E: F4etil2metoxy

Actual Factors

A: F4metil = 25.00

B: F2metoxi = 42.44

C: F4etil = 39.06

D: 2metoxi5metilfenol = 50.00

F: F2metoxi4prpil = 18.87

G: F2,6dimetoxi = 50.00

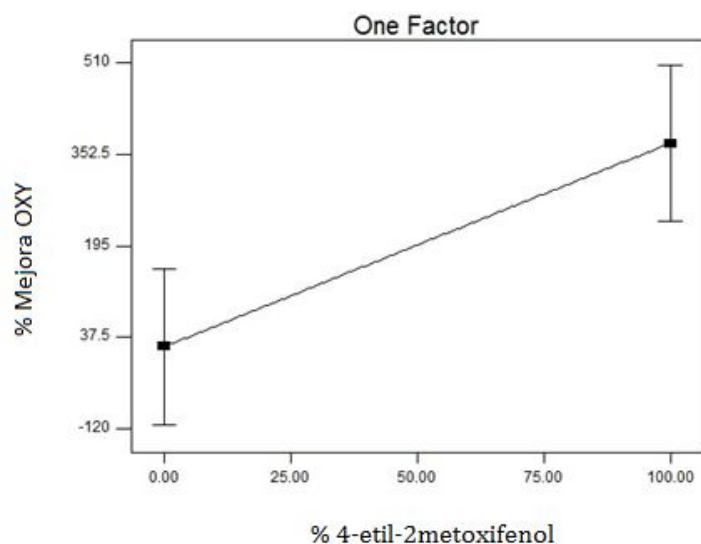


Figura A-VI.4 Influencia del compuesto 4-etil-2metoxifenol sobre la estabilidad a la oxidación

Design-Expert® Software

Mejora Oxy

X1 = B: F2metoxi

Actual Factors

A: F4metil = 25.00

C: F4etil = 39.06

D: 2metoxi5metilfenol = 50.00

E: F4etil2metoxy = 20.55

F: F2metoxi4prpil = 18.87

G: F2,6dimetoxi = 50.00

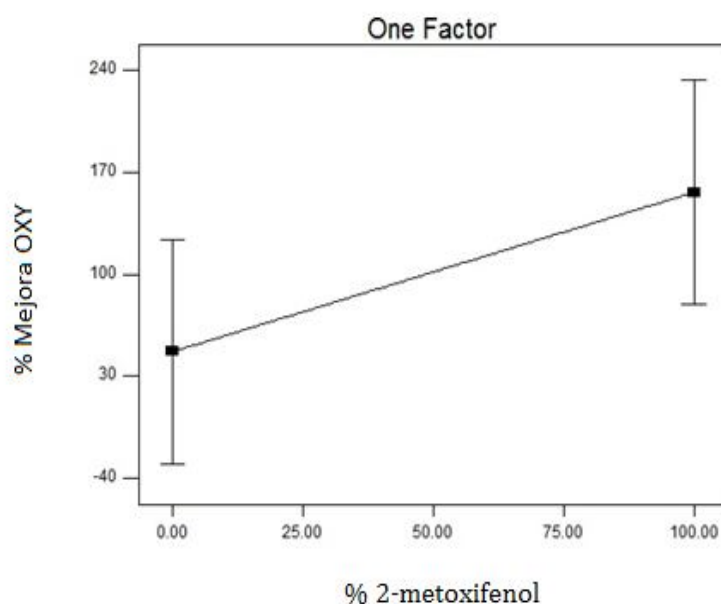


Figura A-VI.5 Influencia del compuesto 2-metoxifenol sobre la estabilidad a la oxidación

Se puede observar como el porcentaje de cada compuesto es directamente proporcional a la mejora de la estabilidad a la oxidación, ya que, al aumentar el porcentaje de cada uno de los compuestos, aumenta la mejora de la estabilidad a la oxidación. La tendencia es lineal, por lo que la correlación entre estas variables se aproxima a la unidad.

VI.6.2 Caracterización de mezclas con aditivos derivados de glicerina

Los resultados correspondientes al estudio de la composición de los aditivos obtenidos a partir de la glicerina se puede observar en las tablas siguientes, tablas A-VI.24 - A-VI.30.

Tabla A-VI.24 Composición de aditivo RG1

RG1			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Etanotioamida, N,N-dimetil-	35,962	178549674	69,62
Indolín	38,389	27562326	10,75
2-etoximetil-3-metil-butan-1-ona	46,594	6636768	2,59
Etanona, 1-(2-hydroxy-5-metil)	52,711	11867269	4,63
Fenil 2-etilhexanoato	66,371	20694659	8,07
Triisopropil(metoxi) silano	70,215	11164699	4,35

Tabla A-VI.25 Composición de aditivo RG2

RG2			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Amina, 2,3-dihidroxi	24,675	26969639	87,30
Piridina	39,731	3923621	12,70

Tabla A-VI.26 Composición de aditivo RG3

RG3			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
3-Penten-2-ona, 4-metil-	12,421	727225795	58,98
Ciclopenteno	15,352	13146125	1,07
Benceno, 1,2,4-trimetil-	20,926	174564502	14,16
2,5-Heptadien-4-ona	36,134	106495721	8,64
4,4,6-Trimethyl-3,7,9-trioxabicyclopentano	38,507	55251717	4,48
1-Pirazol,4,5-dihidro-5,5-dimetil	40,042	81295125	6,59
Benceno,1-(2-butenil)-2,3-dimetil	48,274	53971704	4,38
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidroxi	76,797	21000925	1,70

Tabla A-VI.27 Composición de aditivo RG4

RG4			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
3-Penten-2-ona, 4-metil-	12,364	527856949	77,96
Fenol, 2-metoxi-3-metil-	15,79	3143057	0,46
2,5-Heptadien-4-ona, 2,6-dimetil-	35,815	15569297	2,30
1-Pirazol, 4,5-dihidro-5,5-dimetil	39,811	101186478	14,94
2-Propanona, 1-(3,5,5-trimetil)	58,916	6491641	0,96
2-Propanone, 1-(3,3,5-trimetil)	61,441	4449974	0,66
1-Inden-1-ona, 2,3-dihidro-3,4,7-trimetil	75,768	6811485	1,01
Etanona, 1-(3-metoxifenil)	77,534	3954032	0,58
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-1,1,6-trimetil-	78,059	4313078	0,64
Naftaleno, 1,2-dihidro-1,4,6-trimetil	97,575	3325806	0,49

Tabla A-VI.28 Composición de aditivo RG5

RG5			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
2-Penten, 2-ona 3,4-dimetil-	12,269	384414236	33,42
Benceno, 1,2,3-trimetil-	20,827	54968547	4,78
Etanotiamida	35,962	35777889	3,11
1-Pirazol, 4,5-dihidro-5,5-dimetil	39,782	20515472	1,78
Benceno, 1,3,5-trimetil-2	48,175	10594768	0,92
Ácido pentadecanoico, 14-metil-	93,578	76384837	6,64
Ácido 9-Octadecenoico, metil ester	106,109	494408916	42,99
Ácido oleico	109,638	53164342	4,62
Ácido hexadecanoico, 2-hydroxi	133,936	19874090	1,73

Tabla A-VI.29 Composición de aditivo RG6

RG6			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
3-Penten-2-ona, 4-metil-	12,018	74520637	35,29
2,5-Heptadien-4-ona, 2,6-dimetil-	35,754	2161449	1,02
2-Cyclohexen-1-ona, 3,5,5-trimetil	39,621	19002276	9,00
2-Propanona, 1-(3,5,5-trimetil-2-cyclohexen)	58,912	1450872	0,69
1-Inden-1-ona, 2,3-dihidro-3,4,7-trimetil	75,751	355438	0,17
Ácido 9-octadecenoico, metil ester,	105,794	113690463	53,84
Etanol, 2-(9,12-octadecadienoloxi)	110,269	1849742	0,88

Tabla A-VI.30 Composición de aditivo RG7

RG7			
Compuesto	Tiempo de retención	Área	% Compuesto
Ácido nonanedioico, dimetil ester	75,618	4864562	0,47
Ácido pentadecanoico 14-metil-, metil ester	93,753	194206541	18,89
Ácido 9-octadecenoico-,metil ester	10,585	760812365	74,00
Ácido 10-octadecenoico, metil ester	107,976	11714235	1,14
Ácido hexadecanoico, 2-hydroxi	133,883	5743163	0,56
Ácido oleico, 3-hidroxipropil ester	145,334	50851190	4,95

▪ Estudio de la influencia paramétrica entre el porcentaje compuestos mayoritarios de aditivos formados a partir de glicerina y la estabilidad a la oxidación.

Se ha realizado un análisis estadístico para comprobar la influencia de los compuestos con la mejora sobre la estabilidad a la oxidación mediante el programa *Desing Expert*. Se ha comprobado que los compuestos más influyentes sobre la estabilidad a la oxidación para el caso de los aditivos formados a partir de glicerina son la etanotioamida y la 3-penten-2-ona. En las figuras A-VI.6 y A-VI.7 se puede observar la relación entre el porcentaje de cada uno de estos compuestos con la mejora de la estabilidad a la oxidación.

Design-Expert® Software
Mejora OXY
X1 = A: Etanotioamida
Actual Factors
B: 3-pentem-2-ona = 50.00
C: Etanona = 4.63
D: Pirazol = 12.70
E: 2-propanona trimetil = 50.00

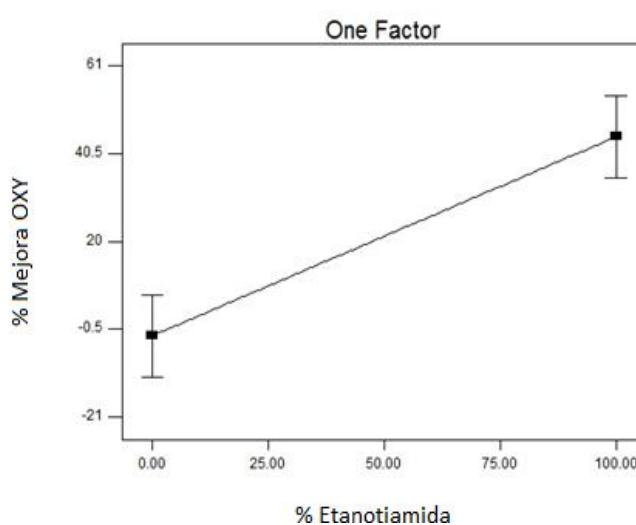


Figura A-VI.6 Influencia del compuesto etanotiamida sobre la estabilidad a la oxidación

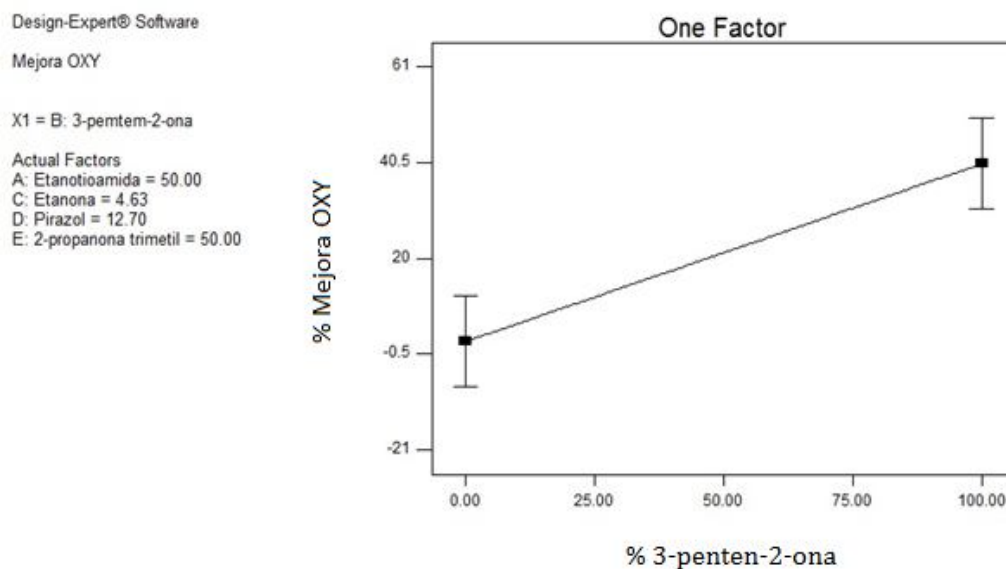


Figura A-VI.7 Influencia del compuesto 3-penten-2-ona sobre la estabilidad a la oxidación

Como se puede comprobar en las figuras anteriores, tanto la etanotiamida como la 3-penten-2-ona experimentan una relación lineal con el porcentaje de mejora en la estabilidad a la oxidación. Con forme se aumenta el porcentaje de cada uno de los compuestos aumenta el tanto por ciento de mejora. Por lo tanto las variables son directamente proporcionales y tiene una correlación cercana a la unidad.