

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR



ESTUDIO DE ADITIVOS PARA LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES FRÍAS DEL BIOBIÉSEL

Realizado por

Aitor Aguarón Herrero

Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y Medio Ambiente, presente en el Posgrado en Ingeniería Química y Medio Ambiente

Proyecto Fin de Máster realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Director: Manuel García
Ponente: Alberto Gonzalo
Curso: 2010/2011

ESTUDIO DE ADITIVOS PARA LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES FRÍAS DEL BIOBIÉSEL

RESUMEN

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de la adición de aditivos en biodiésel, de distintas procedencias y, con el objetivo de mejorar las propiedades frías del mismo. En países con climas fríos, resulta un gran inconveniente por su fácil congelación a bajas temperaturas. Se trata de un tema de investigación actual, muy extendido y con una gran posibilidad de beneficios.

En primer lugar se ha realizado el montaje y la puesta en marcha del equipo experimental necesario y requerido por la norma UNE-EN 23015 y UNE-EN 21320, para la medida del punto de enturbiamiento y de congelación, dos propiedades importantes en el estudio de las características de flujo y el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas.

A continuación, se ha elaborado biodiésel a escala de laboratorio mediante la reacción de transesterificación a partir de distintos aceites como materia prima.

También se ha realizado un dopaje de los distintos biodiésels con un agente comercial producido a base de polímeros y proporcionado como muestra por la empresa rb bertomeu S.L., con derivados comerciales de la glicerina, como la triacetina y la diacetina y, por otro lado, con una mezcla de acetatos de glicerina producida en el laboratorio a partir de la glicerina que se obtuvo en la producción de biodiésel y acetato de metilo. Se trata de una aplicación interesante, ya que la glicerina es un subproducto del proceso de producción, presente en grandes cantidades, que podría abaratar el precio final del producto.

Mediante el equipo experimental se han obtenido los puntos de enturbiamiento y de congelación de los distintos biodiésels producidos y de los dopajes realizados, observándose la influencia del agente comercial y de los derivados de la glicerina añadidos en estos. Por último, y gracias a la colaboración de la empresa Biodiésel Aragón S.L., se ha realizado la medida del punto de obstrucción de filtro frío y de la viscosidad de diferentes muestras, mezclas y dopajes de biodiésel.

INDICE

RESUMEN	2
MEMORIA	4
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	4
2. ANTECEDENTES	7
2.1 DEFINICION DE BIODIÉSEL Y TIPOS DE BIOCOMBUSTIBLES.....	7
2.2 SITUACION ACTUAL DEL BODIESEL.....	8
2.3 PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL.....	11
3. MATERIALES Y MÉTODOS	15
3.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	15
3.2 PUESTA EN MARCHA DEL EQUIPO PARA LA MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS.....	16
3.3 MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS	16
3.4 ETAPAS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A ESCALA LABORATORIO	17
3.5 METODOLOGÍA DE ENSAYO PARA LA MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS..	18
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	22
4.1 ADICIÓN DE ADITIVOS.....	22
4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	24
4.3 MEDICIÓN DE PROPIEDADES FRIAS	26
5. CONCLUSIONES.....	33

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente Proyecto Fin de Máster ha sido realizado dentro del Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente en el Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza. Se encuentra enmarcado dentro de una línea de investigación sobre la producción de biodiésel y se cuenta con la colaboración de la empresa Biodiésel Aragón S.L. (BIOARAG), en cuyo laboratorio de calidad se han llevado a cabo parte de los análisis que se presentan en esta memoria.

La toma de conciencia sobre el aumento de la contaminación atmosférica en los países desarrollados o en vía de desarrollo ha despertado el interés por los problemas asociados con el deterioro del Medio Ambiente.

Así pues, el actual interés que existe acerca de los biocombustibles (principalmente bioetanol y biodiésel) ha surgido de la necesidad de sustituir una parte de los combustibles de origen fósil por combustibles renovables, ya que, de los primeros, las cantidades existentes son limitadas y producen un aumento constante del CO₂ atmosférico con el consiguiente perjuicio para la capa de ozono. [1]

El biodiésel se puede definir como un combustible renovable, limpio, alternativo y de gran actualidad, que se presenta como sustitutivo del gasóleo proveniente del petróleo. La posibilidad de reducir la dependencia del petróleo y su carácter renovable lo han convertido en el punto de mira de la nueva política energética de muchos países. Se produce principalmente a partir de los aceites extraídos de plantas oleaginosas y puede ser utilizado en motores diésel sin necesidad de realizar prácticamente ninguna modificación. [2]

La principal materia prima usada en la producción de biodiésel es el aceite vegetal, un producto cuyo precio normalmente depende del mercado alimentario y que, por lo general, es excesivamente elevado para el sector energético haciendo, en ocasiones, económicamente inviable el proceso ya que el 80% de los costes de producción dependen del precio de la materia prima. Una alternativa que solucionaría en parte este problema es el reciclado de aceites usados o encontrar una utilidad rentable a los subproductos obtenidos en el proceso de producción, como su transformación y uso como aditivo para la mejora de sus propiedades. [3]

Por contra, el carácter renovable del biodiésel está siendo criticado por parte de sectores ecologistas, debido tanto a la gran cantidad de tierras de cultivo que son necesarias para la producción de las materias primas a gran escala, como al empleo

de fertilizantes para favorecer el desarrollo de los cultivos, y con las consiguientes emisiones de NO_x que contribuyen al efecto invernadero. [4]

Actualmente se está llevando a cabo una intensa actividad investigadora sobre la producción de biodiésel que se centra principalmente en la optimización de las condiciones para la reacción de transesterificación, así como en la búsqueda de materias primas alternativas y nuevos usos para la glicerina, subproducto de la reacción. [4-10]

El biodiésel derivado de grasas o aceites, debido a las grandes cantidades de ésteres metílicos derivados de ácidos grasos saturados, presenta unos puntos de enturbiamiento (cloud point), POFF (punto de obstrucción de filtro frío), y congelación (pour point) más elevados que el diésel convencional, y por tanto unas propiedades frías menos satisfactorias que pueden limitar su uso en determinadas circunstancias [4]. Estas propiedades frías están relacionadas con el comportamiento del combustible a bajas temperaturas, determinando entre otros parámetros el punto de congelación del mismo.

La introducción de determinados materiales en el proceso de producción, como las grasas animales, puede mejorar la economía del proceso pero producen una elevación significativa de estas propiedades frías.

Las características de flujo a bajas temperaturas deben ser mejoradas si se pretende extender el uso del biodiésel en países con climas fríos. Debido a esto la medida y mejora del punto de enturbiamiento, punto de congelación y punto de obstrucción de filtro frío toma una especial consideración en este proyecto.

Una de las opciones que existen para mejorar las propiedades frías es la adición de determinados compuestos en pequeñas proporciones, que son capaces de mejorarlas, sin afectar excesivamente a otras propiedades.

Uno de los aditivos que están siendo actualmente estudiados y que va a ser utilizado en el presente proyecto es la triacetina. La triacetina es un derivado de la glicerina, y por tanto puede resultar interesante conseguir obtenerla a partir de dicho compuesto, ya que se trata de un subproducto en el proceso de producción de biodiésel que está presente en grandes cantidades. [11]

Así, los principales objetivos que se plantean en este proyecto son los siguientes:

- Montaje y puesta en marcha del equipo instrumental necesario para llevar a cabo medidas de punto de enturbiamiento y punto de congelación de muestras de biodiésel según las normas UNE EN 23015 y UNE EN 21320, respectivamente. Estas dos propiedades están presentes en la norma ASTM 6751 que han de cumplir las especificaciones del biodiésel en Estados Unidos. Por otro lado, el punto de obstrucción de filtro frío es definido por la norma EN

14214, que regula los 23 parámetros que debe cumplir el biodiésel para poderse comercializar en Europa.

- Medición de punto de enturbiamiento, punto de congelación y punto de obstrucción de filtro frío de diferentes muestras de biodiésel.
- Medición de punto de enturbiamiento, punto de congelación y punto de obstrucción de filtro frío de mezclas de biodiésel con agentes dopantes derivados del glicerol y la triacetina, y con un agente comercial. El objetivo es estudiar la influencia de estos aditivos en las propiedades frías del biodiesel a bajas temperaturas en comparación con muestras no dopadas del mismo.

2. ANTECEDENTES

2.1 DEFINICION DE BIODIÉSEL Y TIPOS DE BIOCOMBUSTIBLES

Los biocombustibles se pueden definir como aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa y que son considerados, por tanto, una energía renovable. Los biocombustibles se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiésel) y gaseosa (biogás, hidrógeno). [2, 12]

Dentro de los biocombustibles, se encuentran los biocarburantes. En la Directiva 2003/30/CE, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables para el transporte, se entiende por biodiésel, los ésteres metílicos producidos a partir de un aceite vegetal o animal de calidad similar al gasóleo, para su uso como biocarburante. [13]

Los biocarburantes en uso proceden de materias primas vegetales (productos de origen agrícola), obteniéndose a través de procesos físico-químicos. Se distinguen dos grupos de biocarburantes: los procedentes de aceites vegetales o grasas animales (biodiésel), y el alcohol etílico (bioetanol), como se muestra en la figura 1. [14]

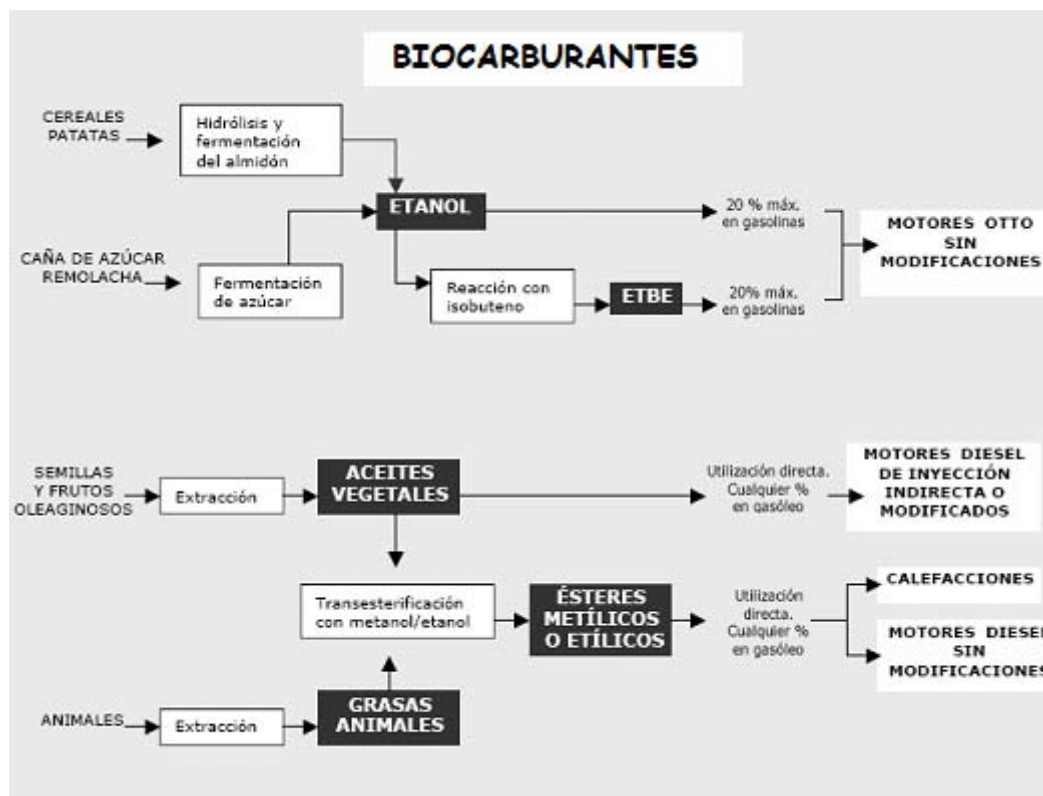


Figura 1: Biocarburantes. Bioetanol y Biodiésel. [14]

La producción de biodiésel, se lleva a cabo principalmente a través de una reacción de transesterificación, en la que los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal o en la grasa animal reaccionan con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador para acelerar la reacción. [15]

Los productos que se obtienen, cuando se utiliza metanol como alcohol, son ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, Fatty Acid Methyl Ester), también conocidos como biodiésel, y glicerina como subproducto. [16]

La glicerina es un compuesto con un gran valor y número de aplicaciones en la industria química, farmacéutica, cosmética y alimentaria, pero requiere un proceso de purificación muy exhaustivo [6]. Debido a que su purificación es costosa, la glicerina procedente de la producción de biodiésel es más cara que la procedente de las plantas de procesamiento de crudo. Ante esta situación y la perspectiva de futuro, se deben encontrar nuevas aplicaciones para la glicerina. Las aplicaciones más estudiadas en este momento para la glicerina son el uso como precursor en la formación de hidrógeno o gas de síntesis. [17-21]

La utilización del biodiésel como combustible de automoción es posible debido a que las características de los ésteres metílicos son más parecidas a las del diésel que las del aceite vegetal sin modificar [15]. Todas las especificaciones que los ésteres metílicos de los ácidos grasos tienen que cumplir en Europa para poder ser comercializados y poder emplearse como combustible puro B100 en motores diésel están establecidas en la norma europea EN 14214. En Estados Unidos la norma que han de cumplir las especificaciones del biodiésel es la ASTM 6751. [8, 22]

2.2 SITUACION ACTUAL DEL BIODIESEL

2.2.1 Producción de biodiésel

En la última década, en Europa, se ha extendido el uso de biodiésel en automoción. Existe un gran incremento de gasolineras que incorporan surtidores de biodiésel (ya sea 100% o mediante mezclas entre el 2% y el 30% de biodiésel, y el resto de gasóleo). La razón de realizar una mezcla con gasóleo convencional, radica en que el biodiésel tiene un gran poder disolvente, y podría causar problemas de bloqueo de filtros en coches habituados al uso de diesel convencional. [23]

La producción europea de biodiésel, mostrada en la tabla 1, alcanzó los 7,8 millones de toneladas en 2008, suponiendo un aumento del 35,7% desde 2007.[24]

Tabla 1: Producción de biodiésel (toneladas) en la UE en 2007 y 2008

País	2007	2008	República Checa	61	104
Alemania	2890	2819	Países Bajos	85	101
Francia	872	1815	Finlandia	39	85
Italia	363	595	Lituania	26	66
Bélgica	166	277	Rumania	36	65
Polonia	80	275	Letonia	9	30
Portugal	175	268	Irlanda	3	24
Suecia/Dinamarca	148	231	Bulgaria	9	11
Austria	267	213	Chipre	1	9
España	168	207	Eslovenia	11	9
Reino Unido	150	192	Malta	1	1
Eslovaquia	46	146	Estonia	0	0
Grecia	100	107	Luxemburgo	0	0
Hungría	7	105			
			Total EU 27	5713	7755

Estas cifras, menores que las esperadas, son en parte explicadas por el hecho de que la industria europea del biodiésel no tiene acceso a subvenciones tan fuertes como las norteamericanas. Debido a esto, las importaciones de biodiésel procedentes de Estados Unidos en los últimos años son más rentables que su producción en Europa. [24]

Para promover el uso de biocombustibles para el transporte, la nueva legislación en materia de energía implementada en Europa dicta que a finales de 2020 los combustibles destinados al transporte deberán contener un 10% en contenido de combustible procedente de fuentes renovables. En este contexto, la producción de biodiésel en la Unión Europea se espera que crezca de manera exponencial en los próximos años.[25]

Este problema afecta también a España. Actualmente existen 53 plantas de producción de biodiésel, frente a las 36 existentes en 2008. Pese al significativo incremento en la capacidad instalada, la producción de biodiésel en España creció sólo un 28%. Ello supone un gran descenso del ratio producción/capacidad debido a que dos terceras partes de las plantas estuvieron paradas o produciendo por debajo del 10% de su capacidad. [26]

2.2.2 Ventajas e inconvenientes del biodiésel

La principal razón de la utilización de biocarburantes es por sus ventajas medioambientales en comparación con los carburantes. Estos biocombustibles emiten entre un 40% y un 80% menos de dióxido de carbono que los convencionales y no emiten dióxido de azufre (una sustancia que facilita la lluvia ácida). [3]

Sin embargo, los sectores más ecologistas no dudan en criticar los biocarburantes como una salida al actual problema ambiental y económico. El consumo y producción masiva de biocombustibles conllevará a una desertización, pérdida de biodiversidad, desvío de recursos hídricos, mecanización excesiva y empleo de fertilizantes para favorecer el desarrollo de los cultivos con las consiguientes emisiones de NO_x que contribuyen al efecto invernadero.

En los últimos años la proporción de combustibles a base de biomasa ha aumentado moderadamente, pero de forma continua, igual que lo ha hecho la producción de materias primas y los rendimientos de esta obtención. Hasta el momento no existe ningún impacto significativo en los precios de materias primas debido a la producción de biocombustibles. Por lo tanto, la coexistencia de los biocombustibles y la producción de alimentos parece ser posible.

Por otro lado, aunque todos los cultivos, bosques y pastizales no utilizados en la actualidad fueran consumidos para la producción de biocombustibles, sería imposible sustituir todos los combustibles fósiles utilizados en la actualidad en el transporte.[27]

Esta actividad ha contribuido a elevar los precios de los alimentos a corto plazo y de forma ínfima. Sin embargo, es probable que este no sea el único factor determinante de esta tendencia, ni va a durar a largo plazo. El desafío consiste en conciliar la producción de biocombustibles con la producción de alimentos de forma sostenible.[28]

Este no es un debate nuevo, ya que en las últimas dos décadas este tema ha sido objeto de controversia entre la comunidad científica, aunque en los últimos años ha ido ganando un apoyo más amplio la opción que reconoce a los biocarburantes como una alternativa de gran potencial de reducción de emisiones netas de CO_2 . [3]

Las ventajas e inconvenientes de la utilización de biodiésel como combustible en comparación con el diesel de petróleo se pueden resumir en la tabla 2.

Tabla 2: Ventajas e inconvenientes que suponen utilizar biodiésel como carburante.

Ventajas	Inconvenientes
Renovable	Punto de congelación alto
Biodegradable (93,3% en 21 días)	Escasa estabilidad oxidativa. Dificultad de almacenaje
No es tóxico	Escasa estabilidad oxidativa. Dificultad de almacenaje
Reducción de emisiones de gases (CO, CO ₂ , SO _x , HC, partículas)	Se generan subproductos que deben ser gestionados
Proporciona una mayor autosuficiencia energética en los países agroproductores, reduciendo la importación de combustibles fósiles	Costes de producción elevados en comparación con el diésel de petróleo
Mayor poder lubricante (alarga la vida del motor y reduce el ruido)	Poder calorífico menor en comparación con el diésel de petróleo.
Mayor poder disolvente (no obstruye los conductos del motor)	En determinadas zonas puede desplazar la producción de tierras destinadas a la producción de alimentos para el consumo humano
Posible su aplicación directa en motores diesel sin modificación de los mismos	La utilización de fertilizantes y productos químicos en el campo aumenta la contaminación. NO _x
Solución a las tierras de cultivo paradas, creando empleo rural	Su utilización como B100, puede ocasionar problemas en juntas y conductos fabricados en caucho natural o poliuretano debidos a sus propiedades como disolvente
Debido a su capacidad de autoencendido, lo hace 7 veces más eficiente que el diesel	

Debido a los factores nombrados, los biocarburantes se presentan como futuro a corto plazo. Se debe mejorar su producción mediante el uso de procesos innovadores, tecnologías y materias primas que sean competitivas y respetuosas con el medio ambiente.

2.3 PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL

La estructura química del biodiésel es similar a la de los carburantes minerales, la diferencia radica fundamentalmente en las cadenas de carbono que provienen de los aceites vegetales y grasas animales.

En cuanto a la utilización del biodiésel como combustible de automoción, ha de señalarse que las características de los ésteres son muy parecidas a las del gasóleo en cuanto a densidad y número de cetano, además presenta un punto de inflamación o destello superior al del gasóleo convencional lo que lo hace un

combustible mucho más seguro para el transporte y almacenamiento. Debido a esto se utiliza en vehículos diésel convencionales, normalmente en pequeñas mezclas con diésel comercial. [3, 29-30]

El biodiésel posee un mayor poder de lubricación, y además resulta ser un combustible menos tóxico, ya que contiene menor porcentaje en peso tanto de azufre como de residuo carbonoso.

En la tabla 3 se muestran las diferencias entre las propiedades del gasóleo, los aceites vegetales y el biodiésel. [3, 23]

Tabla 3: Diferencias entre propiedades del gasóleo, aceites vegetales y biodiésel.

Propiedad	Gasóleo	Aceite de Girasol	Metil Éster de Girasol	Aceite de Colza	Metil Éster de Colza
Densidad(15°C)(kg/l)	0,84	0,92	0,89	0,9	0,883
Viscosidad cinemática (37,8°C)(mm ² /s)	3,2	35	4,2	39	4,8
Número de cetano	45-50	33	47-51	35-40	52
Calor bruto de combustión(MJ/kg)	44	39,5	40	-	40
Punto de enturbamiento(°C)	0-(+3)	-6,6	3	-	-3
Azufre(% peso)	0,3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Residuo de carbón(% peso)	0,2	0,42	0,05	-	-
Punto de destello (°C)	63	215	183	200	153

En el anexo 1 se muestran, en las tablas 4 y 5, las especificaciones de la norma europea EN 14214 para el biodiésel y las especificaciones de la norma americana ASTM 6751.

2.3.1 Propiedades frías del biodiésel

La mayoría de las propiedades del biodiésel son comparables a las propiedades del gasóleo procedente de combustibles fósiles. Aún así, su congelación a temperatura ambiente en zonas con inviernos fríos es un problema a tener en cuenta, y por ello la mejora de las características de flujo a estas temperaturas supone uno de los mayores retos actualmente para el uso del biodiésel como alternativa real al gasóleo en motores diesel.

Como se ha comentado anteriormente, en el presente trabajo se centra el estudio sobre el punto de enturbiamiento, el punto de congelación y el punto de obstrucción de filtro frío. Estas tres propiedades sirven para definir las características de flujo y el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas. [4]

A los efectos de la norma internacional EN 23015, relacionada con los productos petrolíferos, se define cloud point (CP) o punto de enturbiamiento como la temperatura a la que empieza a aparecer una nube de cristales de parafina en un líquido cuando se enfría en condiciones especificadas.

Por su parte, la norma EN 21320 define el pour point (PP) o punto de congelación como la temperatura más baja a la cual el aceite se observa que fluye cuando se enfría y se examina bajo condiciones determinadas.

El POFF o punto de obstrucción de filtro frío se define como la temperatura más baja a la que al menos 20 ml de combustible pasa a través de un filtro de tamiz de malla de 45 mm con un diámetro de 15 mm en condiciones definidas (tiempo de 1 min., vacío 200 mm H₂O).

La norma europea EN 14214 marca los límites máximos permitidos de POFF para el biodiésel, que corresponde a 0 °C en verano, y -10 °C en invierno.

Con el fin de superar los problemas con los ésteres a bajas temperaturas, se han investigado diversos métodos siendo los siguientes algunos de los más utilizados:[31-37]

- Mezclar FAME/FAEE (Ésteres etílicos de ácidos grasos) con diésel convencional;
- Uso de aditivos;
- Preparación de ésteres grasos con cadenas ramificadas;
- Preparación de ésteres con sustituyentes voluminosos en la cadena;
- Winterización, que consiste en la lenta congelación del biodiésel para conseguir la cristalización y posterior separación por filtración de ceras indeseadas y glicéridos con elevados puntos de fusión.[32]

En la actualidad, mezclar biodiésel con el diésel convencional es el método más ampliamente utilizado aunque el tratamiento con aditivos químicos es otra alternativa y es la que se usa en el presente trabajo.

También existe investigación respecto a reacciones con alcoholes de cadena más larga que el butanol, obteniéndose como resultado biodiésels con cloud points más bajos, aunque sin mejoras en el punto de congelación y con un incremento de la viscosidad [38-39]. En otro estudio, Dunn, R.O y colaboradores investigaron los

efectos sobre las propiedades de flujo en frío en un biodiésel resultado de mezclar biodiésel procedente de aceite de soja con biodiésel procedente de la transesterificación del aceite de soja con alcoholes. En este caso también se consiguieron mejoras importantes en el descenso del cloud point [40]. Por otro lado, incluso se ha llevado a cabo el estudio de adición de polímeros para conseguir mejoras en las características de flujo a bajas temperaturas.[41]

La transformación de la glicerina en derivados que mejoren las propiedades del biodiésel podría ser una solución interesante para dar salida a los actuales stocks de glicerol. Se ha definido en diversos estudios, derivados de glicerol como componentes con propiedades adecuadas para su uso en los combustibles del motor.[42-46] El glicerol es muy insoluble en el combustible diesel, pero mediante modificaciones químicas se podría aumentar su solubilidad. Del mismo modo, la introducción de modificaciones oxigenadas como la mezcla de ésteres producida a partir de glicerol con isobutileno, podría ser útil para obtener las propiedades requeridas en el combustible biodiésel.[31]

Varios autores afirman que un combustible compuesto de biodiésel y una cierta cantidad de glicerol-isobutileno disminuyó la viscosidad y obtuvo una mejora de las propiedades frías respecto al biodiésel puro.[42-43] Resultados similares fueron obtenidos, cuando acetales de glicerol (acetilación de glicerol con aldehídos), cetales glicerol (acetilación de glicerol con cetonas), y acetatos de glicerol (esterificación de glicerol con ácido acético o transesterificación de glicerina con acetato de metilo) se mezclaron con metilo o ésteres de ácidos grasos.[44]

Los anteriores estudios e investigaciones muestran que esta línea de investigación, centrada en la adición de compuestos derivados del glicerol con el fin de mejorar las propiedades del biodiésel, tiene una posibilidad real de mejora de estas propiedades frías.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se va a describir el proceso de obtención de biodiésel seguido en el laboratorio, el montaje experimental y las diferentes etapas que se han llevado a cabo, así como los reactivos, las materias primas y las condiciones de trabajo escogidas de acuerdo a otros estudios para la realización de los diversos experimentos de este Trabajo Fin de Máster.

3.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Para la realización de este proyecto, se ha dispuesto de una planta experimental, situada en el laboratorio de Procesos Termoquímicos del Centro Politécnico Superior, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El equipo se compone de un reactor de cristal, donde se produce la reacción y un agitador para conseguir la mayor homogeneización en el sistema. Además se dispone de una manta calefactora y un termómetro de contacto para conseguir la temperatura deseada en el reactor. Por último se ha instalado un condensador de vidrio y un sistema de refrigeración por recirculación, para que se produzca el condensado del alcohol que se evapora.

En las figuras 2, 3 y 4 se muestran las instalaciones experimentales.

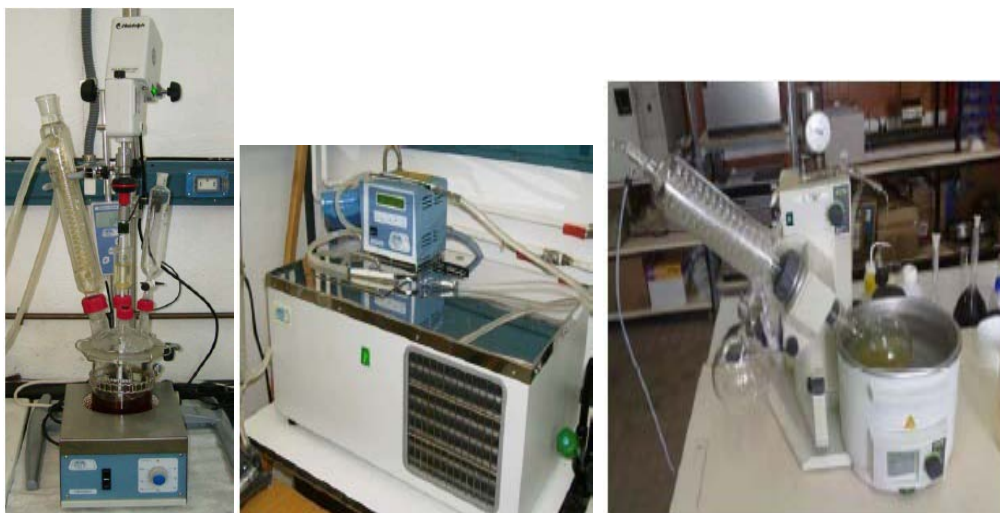


Figura 2, 3 y 4: Instalación experimental: reactor, sistema de refrigeración y rotavapor.

Otro de los equipos utilizados para la obtención de biodiésel de calidad es el rotavapor, que se muestra en la figura 4. Su función es la de la evaporación de alcohol y agua presentes en el biodiésel.

Para la fase de lavado del biodiésel se emplea diverso material de vidrio como decantadores. También se utiliza la estufa, tanto para secar el vidrio, como para calentar aceites y biodiésels antes de su utilización como muestra o materia prima. En el anexo 2 se encuentra la descripción técnica de los equipos definidos.

3.2 PUESTA EN MARCHA DEL EQUIPO PARA LA MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS

Anteriormente se ha explicado la composición del equipo instrumental, a continuación se describen las operaciones realizadas para la puesta en marcha del mismo.

En primer lugar, la norma permite una cierta libertad en la elección del medio refrigerante por lo que se decidió utilizar un baño acompañado de un equipo de refrigeración compuesto por un dedo frío que lleva consigo un termopar y un controlador, de manera que permite seleccionar la temperatura adecuada para el baño. Este equipo ha permitido alcanzar temperaturas de hasta -20°C con una gran estabilidad.

El procedimiento de medida varía dependiendo de la propiedad que se vaya a medir, sin embargo, el proceso previo de acondicionamiento de la muestra es prácticamente similar en ambos casos (cloud point y pour point). Este consiste en un lavado y secado de los tubos y cubetas, y la colocación de la muestra, el tapón, el termómetro y el anillo de goma sobre los tubos.

El procedimiento de puesta en marcha descrito con más detalle se encuentra en el anexo 3.

3.3 MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS

El biodiésel empleado en el presente proyecto se obtuvo a partir de diferentes aceites. En la tabla 6 se muestran los aceites empleados así como los alcoholes y catalizadores utilizados en su obtención.

Tabla 6: Materias primas y reactivos

ACEITES	ALCOHOLES	CATALIZADORES	ADITIVOS
Girasol Oliva Colza	Metanol	Metóxido sódico	Triacetato de Glicerina Diacetato de Glicerina Mezcla de acetines Depresor comercial

Los reactivos empleados en el proyecto son los que se detallan a continuación:

- Metanol de pureza 99%. (PA PANREAC).
- Hidróxido de sodio en lentejas de pureza 98%. (PA PANREAC).
- Ácido sulfúrico de pureza 96%. (PA PANREAC).
- Alcohol isopropílico de pureza 99%. (PA PANREAC).
- Sulfato de magnesio
- Triacetato de glicerina (TAG)
- Diacetato de glicerina (DAG)
- Aditivo comercial “rb bertomeu” bewax OB

3.4 ETAPAS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A ESCALA LABORATORIO

Las etapas generales que se han llevado a cabo en la obtención de biodiésel han sido las siguientes.

3.4.1 Reacción de transesterificación

En la reacción de transesterificación, el catalizador básico, NaOH, se mezcla con el metanol en una etapa inicial, produciéndose el metóxido, que se mezcla con el aceite existente en el reactor, cuando alcanza la temperatura deseada. La solución de metóxido se añade sobre el aceite que previamente se ha puesto en agitación y, a una temperatura de 60°C.

La cantidad de catalizador usada es del 1% en peso de NaOH respecto al peso de aceite, esto es 5 gramos de NaOH. Por otro lado, la reacción de transesterificación se lleva a cabo en una relación molar de 6:1, alcohol/aceite. Esta reacción se lleva a cabo en la instalación experimental mostrada en la figura 2. El procedimiento técnico utilizado en la producción se ha reflejado en el anexo 4.

3.4.2 Lavado del biodiésel

El biodiésel, para su comercialización, debe ser lavado con el fin de eliminar cualquier tipo de contaminante procedente de la reacción de transesterificación (glicerina, catalizador, etc.). La etapa de lavado constituye un paso importante dentro del proceso de producción. Se realiza habitualmente con agua o agua acidulada con ácido sulfúrico y tiene como objetivo retirar la mayor parte del metanol, restos de aceite, ácidos grasos, catalizador y glicerina.

Es importante que después de este lavado, el contenido que quede de agua en el biodiésel sea lo más pequeño posible. En caso de que estos valores sean altos se utilizan sistemas adicionales de eliminación, como el uso de rotavapor y posterior adición y filtración de sulfato de magnesio anhidro, que actúa como desecante.

El método de lavado elegido para este estudio ha sido el lavado con agitación mediante un decantador. En el lavado por agitación, se pone en contacto una mezcla de agua y biodiésel por medio de una fuerte agitación. El contacto entre el biodiésel y el agua es más “violento” en este método que en otros, pudiendo considerarse que al final del proceso se alcanza un estado de equilibrio. El procedimiento técnico utilizado para el lavado de biodiésel por agitación se ha reflejado en el anexo 4.

3.5 METODOLOGÍA DE ENSAYO PARA LA MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS

A continuación se explica el equipo instrumental, su puesta en marcha y el procedimiento empleado para la medida de las propiedades frías, cloud point y pour point y así, poder estudiar las características de flujo y el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas.

Respecto a los ensayos para la medida del punto de obstrucción de filtro y de la viscosidad de las distintas muestras, se realizaron en los laboratorios de la empresa Biodiésel Aragón S.L. siguiendo la normativa específica. Para la medida del punto de obstrucción de filtro se sigue la norma EN 116 y para la medida de viscosidad la norma ISO 3104.

3.5.1 Equipo experimental

Se ha empleado el equipo instrumental requerido para medidas de punto de enturbiamiento y punto de congelación, elaborado y situado en el laboratorio de Procesos Termoquímicos del Centro Politécnico Superior, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Estos equipos cumplen con las especificaciones establecidas en las normas ISO 3015 e ISO 3016 que rigen las determinaciones de cloud point y pour point respectivamente. En este proyecto se han realizado una serie de modificaciones con el objeto de optimizar las condiciones de medida, y en ocasiones para adaptarse a los recursos disponibles en el laboratorio, sin salirse del marco de aplicación de la norma.

El equipo está formado por un depósito con líquido anticongelante, un soporte donde van introducidas cuatro camisas y cuatro tubos de ensayo con sus correspondientes tapones y termómetros, donde se introducen las muestras. También dispone de un sistema de enfriamiento formado por un equipo de refrigeración, un termopar y un sistema de agitación, para conseguir la máxima homogeneización del baño. En el anexo 4 se encuentra la descripción técnica de los equipos definidos.

Una vez realizadas estas modificaciones, en la figura 6 se muestra el resultado final:



Figura 6: Equipo de medida

3.5.2 Determinación del punto de enturbiamiento

Se llama punto de enturbiamiento a la temperatura a la cual las parafinas y otras sustancias disueltas en el aceite se separan del mismo y forman cristales, al ser enfriado el mismo, adquiriendo así un aspecto turbio. La solubilidad del aceite y el peso molecular de las sustancias disueltas influyen en el punto de enturbiamiento.

La solubilidad está directamente relacionada con la temperatura por lo que al bajar esta la solubilidad disminuye, haciendo que algunas sustancias disueltas se separen de las sustancias disolventes.

Los contaminantes se combinan o aglomeran parafinas y otras sustancias susceptibles de separarse del aceite, elevando el punto de enturbiamiento. Igualmente, el almacenamiento prolongado favorece la aglomeración de parafinas.

Esta característica es de especial significación en los aceites que operan en temperaturas ambiente muy bajas, ya que afecta a la facilidad para bombear el aceite y su tendencia a obstruir filtros y pequeños orificios.

La medida se basa en el enfriamiento progresivo de la muestra a una velocidad determinada y su examen visual periódico. La temperatura a la que empieza a observarse una nube de cristales en el fondo del tubo se registra como punto de enturbiamiento. El procedimiento técnico de medida utilizado se ha detallado en el anexo 5.

3.5.3 Determinación del punto de congelación

En este caso lo que se observa durante el enfriamiento de la muestra son las características de fluidez de la misma y el momento exacto en el que se produce la congelación total. La temperatura en la que, estando el tubo en posición horizontal, la muestra no presente fluidez durante 5 segundos se registra como punto de congelación.

El punto de congelación se alcanza siempre a temperatura inferior a la del punto de enturbiamiento y, al igual que este, es una característica importante en aquellos aceites que operan a muy bajas temperaturas ambientales. El procedimiento técnico de medida utilizado se ha detallado en el anexo 5.

3.5.4 Secado de la muestra

Supone el paso final para poder eliminar completamente cualquier traza de humedad que pudiera haber quedado tras el uso del rotavapor en la evaporación. Si la muestra contiene la suficiente cantidad de agua como para interferir en el proceso de medida del cloud point o del pour point, debe ser eliminada antes de realizar el ensayo.

Para dicha eliminación se utiliza un agente desecante, en nuestro caso sulfato de magnesio, añadiéndolo para que interactúe con las gotas de agua que puedan haber quedado y posteriormente filtrándolo para su eliminación. El procedimiento técnico de medida de propiedades frías utilizado se ha detallado en el anexo 5.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 ADICIÓN DE ADITIVOS

En primer lugar se realizaron medidas de las propiedades frías de distintos biodiésels producidos, más concretamente, de colza, oliva y girasol. Se midieron sus puntos de enturbiamiento y congelación mediante el equipo instrumental detallado anteriormente.

Posteriormente se procedió a realizar dopajes de los distintos biodiésels con los compuestos comerciales de diacetato de glicerol y triacetato de glicerol, para después medir sus puntos de congelación y enturbiamiento.

A continuación, se realizaron muestras de biodiésel dopado con una mezcla de mono, di y triacetato de glicerol, elaborada en el laboratorio a partir de glicerina obtenida en la producción de biodiésel.

Por último, se realizaron muestras de los distintos tipos de biodiésel, dopadas con un depresor comercial para realizar su posterior análisis de las propiedades frías. Se recibió una muestra, por parte de la empresa rb bertomeu S.L. asentada en Fraga, sin la cual no se podría haber realizado esta parte del estudio. Se trata de un anticongelante para gasoil formulado a base de polímeros y disolventes orgánicos.

Tal como se mencionó en apartados anteriores, los análisis del POFF fueron realizados fuera de la Universidad, concretamente en la empresa Biodiésel Aragón S.L. Se enviaron 40 muestras con distintas composiciones de diferentes biodiésels, triacetato de glicerol comercial y la mezcla de acetatos de glicerol elaborada en el laboratorio a partir de glicerina obtenida en la producción de biodiésel.

Los resultados obtenidos a partir de las muestras de biodiésel de metanol aparecen en las tablas 7, 8 y 9. Las composiciones vienen dadas en gramos. Todos los análisis fueron realizados por duplicado obteniéndose resultados similares.

Tabla 7: Composiciones y resultados pertenecientes a las muestras provenientes de biodiésel de aceite de girasol.

MUESTRA	Bio. Girasol	DAG	TAG	MEZCLA LABORATORIO	DEPRESOR COMERCIAL	CP	PP	POFF (°C)	VISCOSIDAD (mm ² /s)
B1	100	0	0	0	0	1	-7	-2	4,45
B31	99	1	0	0	0	1	-7	-8	3,97
B32	96,5	3,5	0	0	0	1	-7	-8	4,73
B33	95	5	0	0	0	1	-7	-8	4,72
B2	99	0	1	0	0	0	-8,5	-3	4,40
B3	96,5	0	3,5	0	0	1	-8	-2	4,26
B4	95	0	5	0	0	1	-8	-3	4,31
B5	99	0	0	1	0	1	-7	-4	4,28
B6	96,5	0	0	3,5	0	0	-7	-1	4,33
B7	95	0	0	5	0	0	-7	-3	4,38
B44	99	0	0	0	1	-4	-10	17	19,48
B45	96,5	0	0	0	3,5	-4	-12	19	20,08
B46	95	0	0	0	5	-4	-13	20	19,51

Tabla 8: Composiciones y resultados pertenecientes a las muestras provenientes de biodiésel de aceite de oliva.

MUESTRA	Bio. Oliva	DAG	TAG	MEZCLA LABORATORIO	DEPRESOR COMERCIAL	CP	PP	POFF (°C)	VISCOSIDAD (mm ² /s)
B8	100	0	0	0	0	-2,5	-5,5	-4	4,48
B34	99	1	0	0	0	-2,5	-5,5	-7	4,37
B35	96,5	3,5	0	0	0	-2,5	-5,5	-6	3,73
B36	95	5	0	0	0	-2,5	-5,5	-6	3,71
B9	99	0	1	0	0	-2,5	-5,5	-3	4,38
B10	96,5	0	3,5	0	0	-2,5	-5,5	-5	4,50
B11	95	0	5	0	0	-2,5	-5,5	-5	4,61
B12	99	0	0	1	0	-2	-3	-4	4,67
B13	96,5	0	0	3,5	0	-2	-3	-5	4,65
B14	95	0	0	5	0	-2	-3	-5	4,62
B47	99	0	0	0	1	-1	-11		
B48	96,5	0	0	0	3,5	-1	-11		
B49	95	0	0	0	5	-1	-11		

Tabla 9: Composiciones y resultados pertenecientes a las muestras provenientes de biodiésel de aceite de colza.

MUESTRA	Bio. Colza	DAG	TAG	MEZCLA LABORATORIO	DEPRESOR COMERCIAL	CP	PP	POFF (°C)	VISCOSIDAD (mm ² /s)
B21	100	0	0	0	0	-3	-14	-10	4,5838
B22	99	1	0	0	0	-3	-14	-10	4,5232
B23	96,5	3,5	0	0	0	-3	-14	-9	4,5915
B24	95	5	0	0	0	-3	-14	-9	4,2826
B25	99	0	1	0	0	-3	-14	-9	4,5722
B26	96,5	0	3,5	0	0	-3	-14	-10	4,3074
B27	95	0	5	0	0	-3	-14	-9	4,5731
B28	99	0	0	1	0	-2	-14	-10	4,5428
B29	96,5	0	0	3,5	0	-2	-14	-10	4,6199
B30	95	0	0	5	0	-2	-14	-10	4,5797
B41	99	0	0	0	1	-7	ND	-20	4,5411
B42	96,5	0	0	0	3,5	-10	ND	-12	4,4705
B43	95	0	0	0	5	-12	ND	-11	4,3794

ND: No disponible por no alcanzar la temperatura el equipo de medida.

4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.2.1 PUESTA EN MARCHA DEL EQUIPO PARA LA MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS

En lo referente al equipo, mediante los ensayos por duplicado de cada muestra, se ha comprobado que los resultados obtenidos de puntos de enturbiamiento y congelación son coherentes y se repiten para muestras idénticas como se aprecia en la tabla 10.

El equipo de medida tiene una limitación respecto a la temperatura que puede alcanzar para los ensayos. La menor temperatura que se ha alcanzado es de -15°C, por lo que no se ha logrado obtener el punto de congelación de las muestras B41, B42 y B43 por alcanzar esta temperatura límite y no congelar.

Tabla 10: Composiciones y resultados de CP y PP pertenecientes a las muestras provenientes de los distintos biodiésels, incluyendo la repetitividad.

MUESTRA	COMPOSICION (g)					REPETICION 1		REPETICION 2	
	Bio. Girasol	DAG	TAG	MEZCLA LABORATORIO	DEPRESOR COMERCIAL	CP	PP	CP	PP
B1	100	0	0	0	0	1	-7	1	-7
B31	99	1	0	0	0	1	-7	1	-7
B32	96,5	3,5	0	0	0	1	-7	1	-7
B33	95	5	0	0	0	1	-7	1	-7
B2	99	0	1	0	0	0	-8,5	0	-8,5
B3	96,5	0	3,5	0	0	1	-8	1	-8
B4	95	0	5	0	0	1	-8	1	-8
B5	99	0	0	1	0	1	-7	1	-7
B6	96,5	0	0	3,5	0	0	-7	0	-7
B7	95	0	0	5	0	0	-7	0	-7
B44	99	0	0	0	1	-4	-10	-4	-10
B45	96,5	0	0	0	3,5	-4	-12	-4	-12
B46	95	0	0	0	5	-4	-13	-4	-13

MUESTRA	COMPOSICION (g)					REPETICION 1		REPETICION 2	
	Bio. Oliva	DAG	TAG	MEZCLA LABORATORIO	DEPRESOR COMERCIAL	CP	PP	CP	PP
B8	100	0	0	0	0	-2,5	-5,5	-2,5	-5,5
B34	99	1	0	0	0	-2,5	-5,5	-2,5	-5,5
B35	96,5	3,5	0	0	0	-2,5	-5,5	-2,5	-5,5
B36	95	5	0	0	0	-2,5	-5,5	-2,5	-5,5
B9	99	0	1	0	0	-2,5	-5,5	-2,5	-5,5
B10	96,5	0	3,5	0	0	-2,5	-5,5	-2,5	-5,5
B11	95	0	5	0	0	-2,5	-5,5	-2,5	-5,5
B12	99	0	0	1	0	-2	-3	-2	-3
B13	96,5	0	0	3,5	0	-2	-3	-2	-3
B14	95	0	0	5	0	-2	-3	-2	-3
B47	99	0	0	0	1	-1	-11	-1	-11
B48	96,5	0	0	0	3,5	-1	-11	-1	-11
B49	95	0	0	0	5	-1	-11	-1	-11

MUESTRA	COMPOSICION (g)					REPETICION 1		REPETICION 2	
	Bio. Colza	DAG	TAG	MEZCLA LABORATORIO	DEPRESOR COMERCIAL	CP	PP	CP	PP
B21	100	0	0	0	0	-3	-14	-3	-14
B22	99	1	0	0	0	-3	-14	-3	-14
B23	96,5	3,5	0	0	0	-3	-14	-3	-14
B24	95	5	0	0	0	-3	-14	-3	-14
B25	99	0	1	0	0	-3	-14	-3	-14
B26	96,5	0	3,5	0	0	-3	-14	-3	-14
B27	95	0	5	0	0	-3	-14	-3	-14
B28	99	0	0	1	0	-2	-14	-2	-14
B29	96,5	0	0	3,5	0	-2	-14	-2	-14
B30	95	0	0	5	0	-2	-14	-2	-14
B41	99	0	0	0	1	-7	ND	-7	ND
B42	96,5	0	0	0	3,5	-10	ND	-10	ND
B43	95	0	0	0	5	-12	ND	-12	ND

ND: No disponible por no alcanzar la temperatura el equipo de medida.

4.3 MEDICIÓN DE PROPIEDADES FRIAS

En primer lugar hay que fijarse en la composición de los biodiésels ensayados compuestos por los ésteres metílicos procedentes de los triglicéridos del aceite, ya que influyen en el comportamiento y en las propiedades frías frente a bajas temperaturas. En la tabla 11 se muestra la composición en % en peso de los ácidos que están presentes en mayor proporción en los distintos aceites utilizados. [47]

Tabla 11: Composición en % en peso de los ésteres metílicos de cada uno de los biodiésels elaborados.

	Palmitato de metilo	Estearato de metilo	Oleato de metilo	Linoleato de metilo	Linolenato de metilo	Ésteres metílicos saturados	Ésteres metílicos insaturados
Aceite colza	3	1	64	22	8	4	94
Aceite oliva	5	1,6	74,7	17,6	-	6,6	92,3
Aceite girasol	6,4	2,9	17,7	72,9	-	9,3	90,6

A continuación, fijándose en las tablas 7, 8 y 9, y en las figuras 7, 8 y 9 se muestran los resultados de punto de enturbiamiento, punto de congelación y punto de obstrucción de filtro frío para los biodiésels sin dopar. Las muestras de biodiésel procedente del aceite de colza presentan los valores más bajos para ambos puntos que los procedentes del aceite de oliva y de girasol.

El hecho de que el biodiésel de aceite de colza presente mejores propiedades frías está relacionado con su mayor composición de ésteres metílicos insaturados. Conforme la temperatura ambiente disminuye, las moléculas saturadas empiezan a formar cristales finos e inapreciables a simple vista que van aumentando hasta tener tamaños que disminuyen la fluidez y por último provocan la congelación.[48]

En las medidas de punto de enturbiamiento no es tan notable, pero en el punto de congelación la diferencia es de 7°C con el procedente de aceite de girasol y de casi 9°C con el procedente de aceite de oliva.

Debido a estas buenas propiedades frías, el aceite de colza es el más empleado en países nórdicos, donde se alcanzan temperaturas muy bajas. En la figura 7 se muestra la relación entre la composición de ácidos grasos saturados frente al punto de obstrucción de filtro frío.

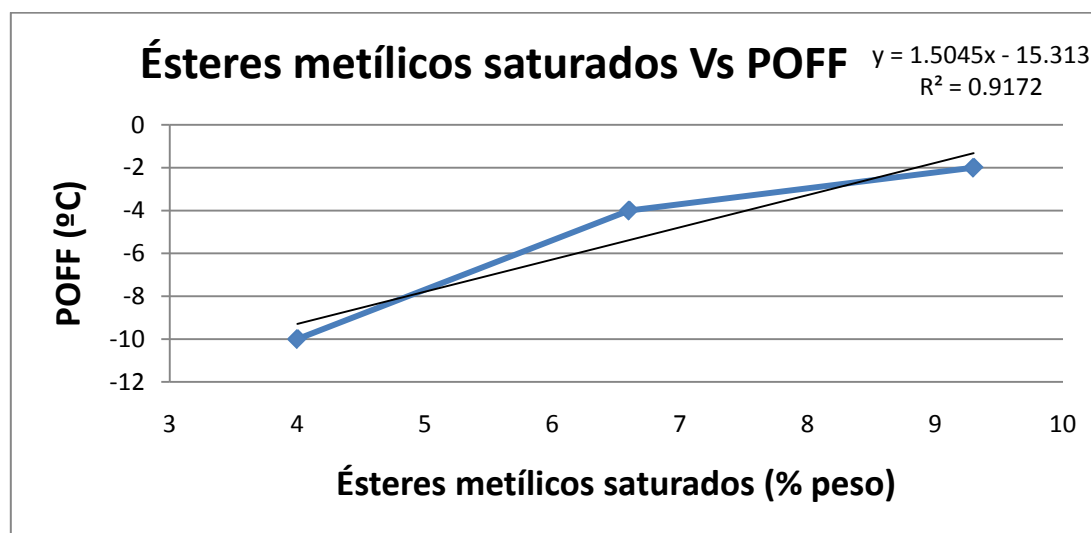


Figura 7: Composición de ésteres metílicos saturados frente a POFF

Respecto a los biodiésels procedentes de aceite de girasol y oliva, como se puede observar en las figuras 8 y 9, cabe mencionar que aunque el de girasol presente un

punto de enturbiamiento de 3,5°C más alto que el de oliva y un POFF de 2°C más alto, su punto de congelación es de 2°C más bajo.

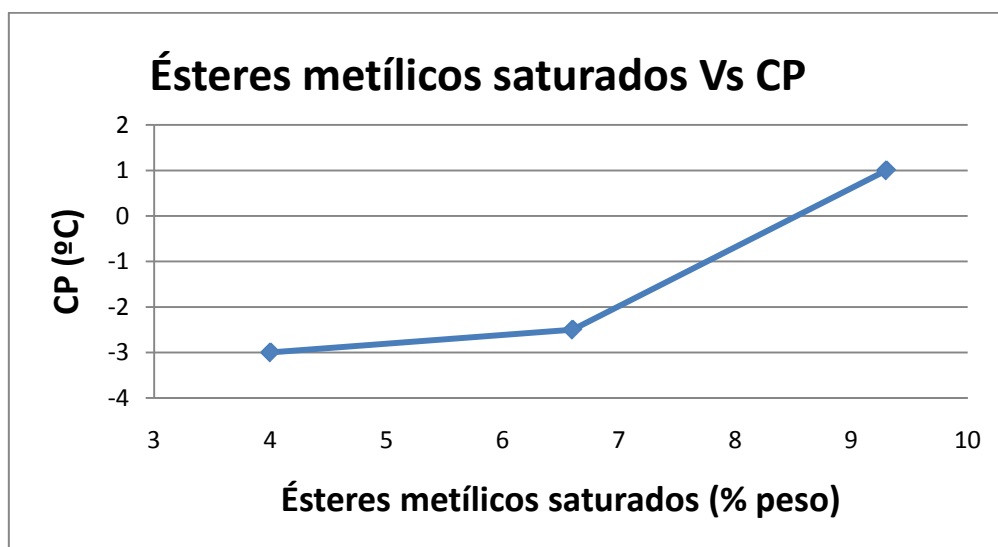


Figura 8: Composición de ésteres metílicos saturados frente a CP

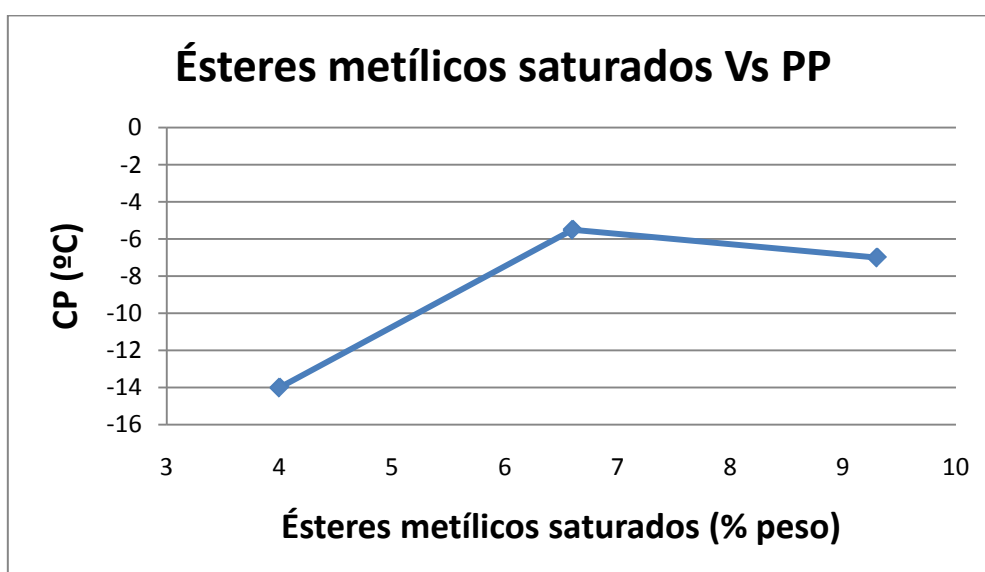
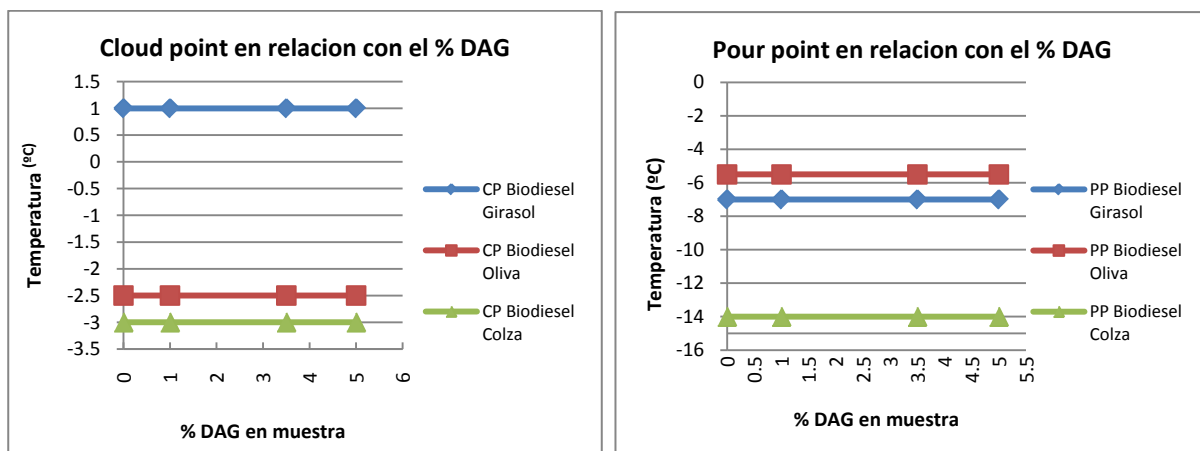


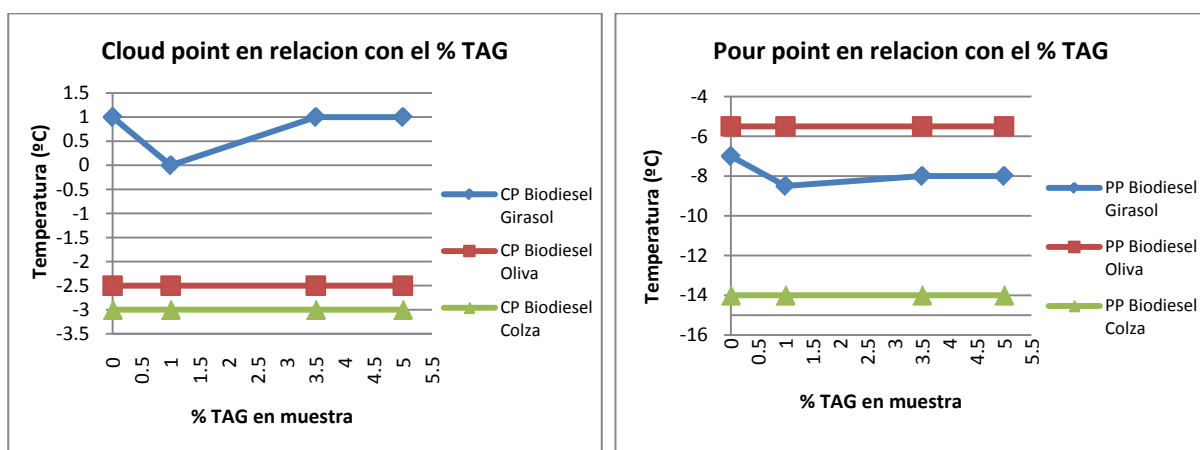
Figura 9: Composición de ésteres metílicos saturados frente a PP

En lo referente a las muestras dopadas con aditivos, existen artículos publicados que hablan de la triacetina pura comercial como uno de los utilizados para mejorar las propiedades frías del biodiésel. [49] Sin embargo, como se puede apreciar en las figuras 10 y 11, en los experimentos realizados no se observó ningún cambio en los puntos de congelación y de enturbiamiento. Además, la diacetina comercial y la mezcla de acetatos de glicerina (mono-, di- y tri-) elaborada a partir de glicerina procedente de la reacción de transesterificación, tampoco obtuvieron mejoras en

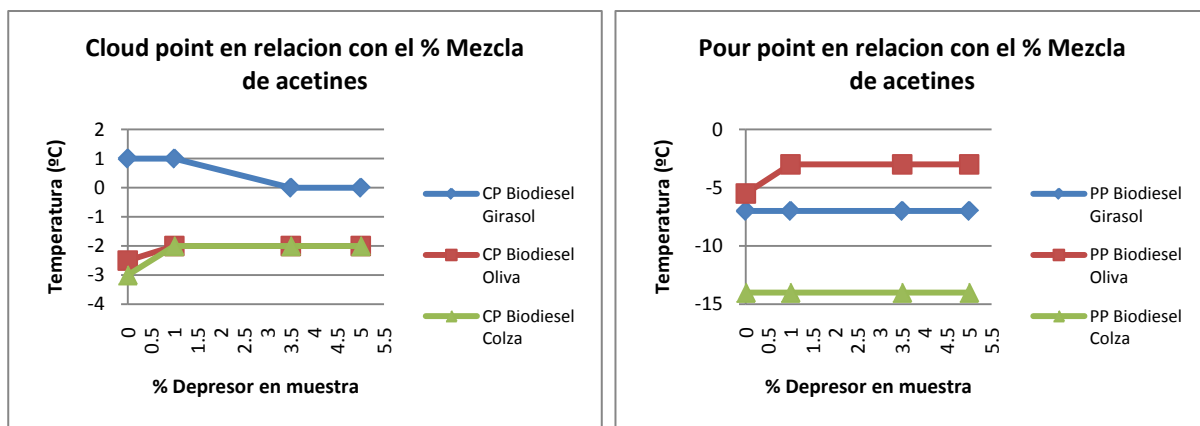
los valores de cloud point y de pour point como se aprecia en las figuras 12, 13, 14 y 15.



Figuras 10 y 11: CP y PP de distintos biodiésels frente al % DAG comercial.



Figuras 12 y 13: CP y PP de distintos biodiésels frente al % TAG comercial.



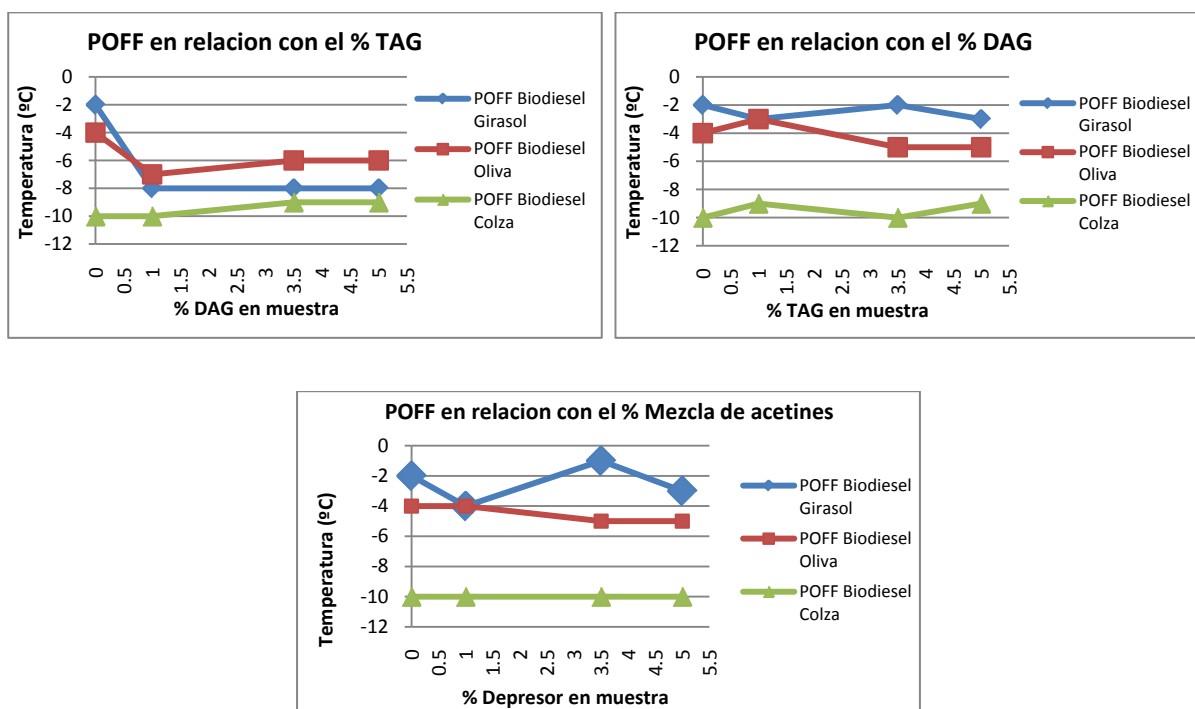
Figuras 14 y 15: CP y PP de distintos biodiésels frente al % mezcla acetines.

En las figuras 16, 17 y 18 se muestra el punto de obstrucción de filtro frío de los distintos biodiésels elaborados en función de la composición en DAG comercial, TAG comercial y mezcla de acetines. En lo referente al biodiésel de colza no sufre variación con ninguno de los tres aditivos utilizados.

El biodiésel de girasol sufre una mejora de 6°C al añadir la diacetina comercial y el biodiésel de oliva una mejora de 2-3°C como se aprecia en la figura 16. La adición de triacetina provoca en ambos biodiésels una menor formación de cristales al disminuir la temperatura, por lo que la obstrucción del filtro se provoca a una menor temperatura. Esta mejora no es superior a partir del 1% de aditivo.

La figura 17 muestra los resultados al usarse como aditivo la diacetina comercial. En las muestras de biodiésel de girasol y de colza no hay ninguna variación y se mantiene el mismo POFF con todas concentraciones utilizadas. En el caso del biodiésel de oliva se observa un ligero empeoramiento hasta el 1% de adición pero al aumentar dicha concentración existe una mejora hasta el 3,5% de DAG que se mantiene. Este hecho podría estar relacionado con la forma en la que los aditivos actúan, bloqueando la cristalización hasta una concentración en la cual ya no existe mejora.

En lo referente al uso de la mezcla de acetines como aditivo, como se observa en la figura 18, no existe ninguna variación en el POFF del biodiésel de colza y existe una mejoría muy baja, de apenas un grado centígrado, en el caso del biodiésel de oliva.



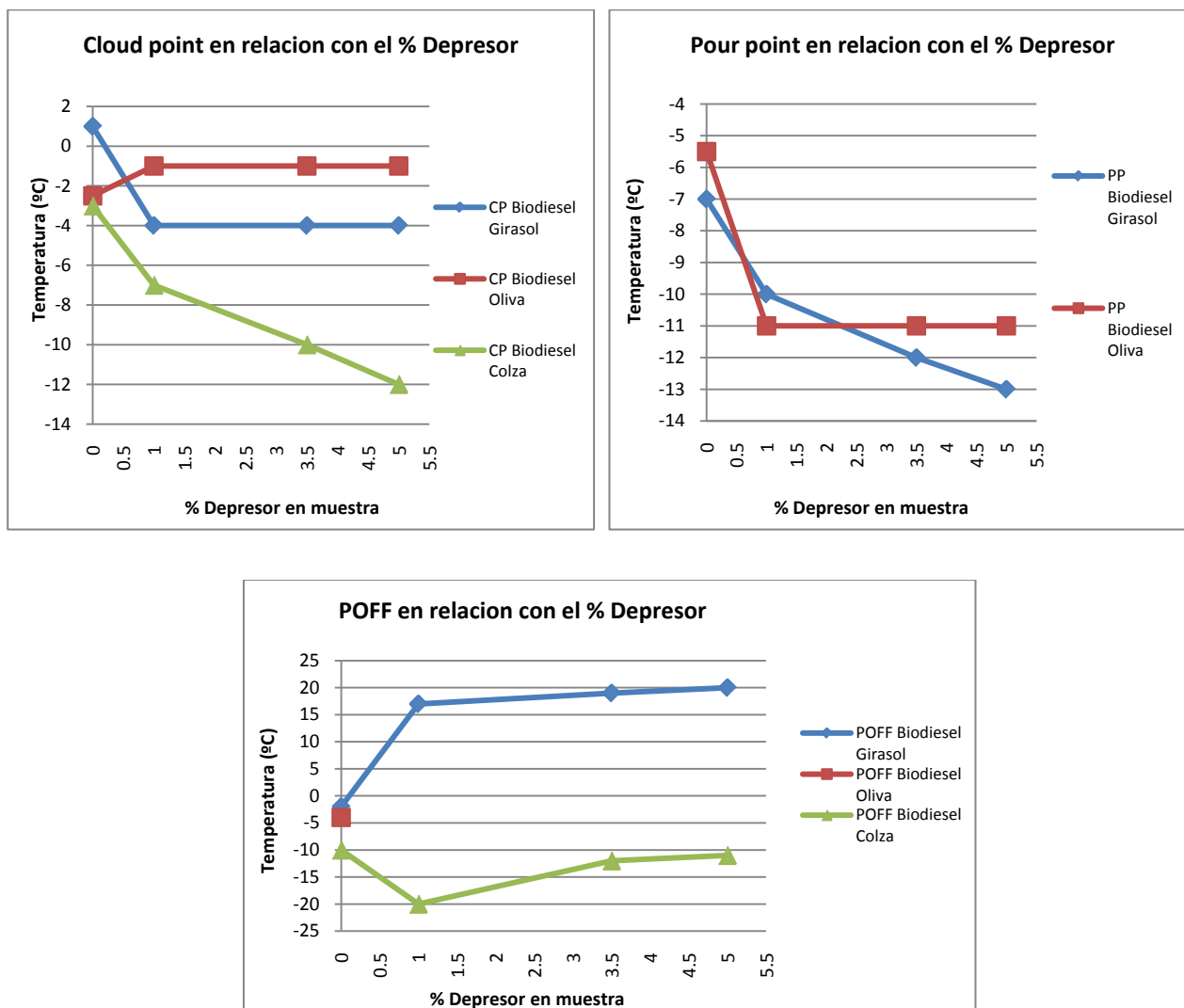
Figuras 16, 17 y 18: POFF de distintos biodiésels frente a la concentración de DAG comercial, TAG comercial y mezcla acetines.

A continuación se muestran en las figuras 19, 20 y 21 las propiedades frías medidas para los diferentes biodiésels dopados con el depresor comercial “rb bertomeu” bewax OB.

Para las muestras de biodiésel de aceite de girasol, el depresor actúa de forma positiva en el punto de enturbiamiento y en el punto de congelación. El punto de enturbiamiento mejora al añadirle el 1% de agente depresor, pero si aumenta la dosis el agente depresor no es capaz de bloquear más la cristalización. Sin embargo, en el caso del punto de congelación, el agente depresor actúa de forma proporcional consiguiendo temperaturas más bajas al aumentar su concentración en la muestra. Por último hay que destacar el gran empeoramiento que sufre el POFF llegando hasta 20°C para la dosis del 5%. El efecto del aditivo varía dependiendo de la composición del biodiésel utilizado tal y como el propio director de la empresa que lo produce nos comentó.

En el caso del biodiésel procedente de aceite de oliva el punto de enturbiamiento empeora hasta una concentración del 1% de depresor, pero al aumentar esta no sufre un aumento de dicha temperatura. Sin embargo, el pour point mejora, de la misma forma que empeora el cloud point, hasta el 1% de depresor. A partir de dicha concentración no sufre ninguna variación. Los resultados del punto de obstrucción de filtro frío de estas muestras no han sido transmitidas al escribir la presente memoria, por lo que no se han podido analizar.

Por último, de las muestras de biodiésel procedente de aceite de colza no se pudo conseguir su punto de congelación al no llegar a una temperatura más baja el aparato de medida utilizado. Sólo se puede afirmar que su pour point es menor de -15°C. Por otro lado, si nos fijamos en los resultados del punto de enturbiamiento, se observa una mejora proporcional al aumento de la adición de depresor. En lo referente al punto de obstrucción de filtro frío se aprecia un empeoramiento al añadir una pequeña dosis del agente depresor, pero al aumentar dicha dosis existe una mejoría que no supera al POFF medido para la muestra con 0% de agente depresor.



Figuras 19, 20 y 21: CP, PP y POFF de distintos biodiésels frente a la concentración de depresor comercial “rb bertomeu” bewax OB.

5. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas tras la realización del presente trabajo, así como posibles líneas futuras de investigación dentro del ámbito de la producción de biodiésel.

- Se ha llevado a cabo la puesta en marcha de un equipo instrumental para la determinación de cloud point y pour point de muestras de biodiésel, permitiendo la realización de medidas, con resultados repetitivos y reproducibles, de las muestras de biodiésel dentro de las especificaciones marcadas en la norma.
- La adición de triacetina pura y diacetina no produjo mejora alguna en las propiedades frías del biodiésel referentes al punto de enturbiamiento y punto de congelación.
- La adición de una mezcla de mono-, di-, y triacetatos de glicerina no produjo ninguna variación en ninguna de las propiedades frías medidas para ninguno de los biodiésels empleados.
- Los biodiésels con menores concentraciones en ésteres metílicos saturados poseen mejores propiedades frías.
- El punto de obstrucción de filtro frío no mejora, en el caso del biodiésel procedente del aceite de colza, con ninguno de los aditivos utilizados.
- El punto de obstrucción de filtro frío mejora con la adición de triacetina comercial, en el caso del biodiésel procedente del aceite de oliva y de girasol, obteniendo una máxima mejora al añadir un 1% de concentración de aditivo.
- El punto de obstrucción de filtro frío mejora con la adición de diacetina comercial, en el caso del biodiésel procedente del aceite de oliva a partir de un 1% de concentración de aditivo; además el aditivo no produce mejora en biodiésel de girasol y de colza.
- El aditivo comercial “rb bertomeu” bewax OB, en el caso del biodiésel procedente de aceite de girasol, mejora sus puntos de enturbiamiento y de congelación, pero empeora su punto de obstrucción de filtro frío.
- El aditivo comercial “rb bertomeu” bewax OB, en el caso del biodiésel procedente de aceite de oliva, empeora su punto de enturbiamiento hasta un máximo para la concentración del 1% en aditivo y mejora su punto de congelación hasta un máximo para la concentración del 1% en aditivo.
- El aditivo comercial “rb bertomeu” bewax OB, en el caso del biodiésel procedente de aceite de colza, mejora su punto de enturbiamiento de forma proporcional a la concentración en aditivo y mejora su punto de congelación hasta un valor menor a -15°C. Además su POFF sufre un empeoramiento hasta el 1% de concentración de aditivo, pero al aumentar esta se estabiliza.

Por último, una línea de investigación interesante para la mejora de las condiciones de flujo del biodiésel a bajas temperaturas, podría ser seguir trabajando en el estudio de otros aditivos como la adición de distintas cadenas de alcoholes como se muestra en varias publicaciones. [40]

Otra línea podría ser el estudio y obtención de compuestos oxigenados obtenidos por transformación de glicerol vía esterificación y acetilación que han sido evaluados como componentes para la formulación de biodiésel obteniendo mejoras en propiedades frías y la viscosidad, pero también sin perjudicar otros parámetros de calidad de biodiésel. [31]

BIBLIOGRAFIA

1. *Energías Renovables; Biodiésel y Medio Ambiente; Revista Mundo Petróleo, Ponencias Jornadas de Energía.* 2003.
2. *Una estrategia de Biocarburantes para España: Adaptación a los objetivos de la Directiva 2003/30/CE.* 2005: España. p. 7-59. 2005-2010.
3. Camús, J.M.G.a.J.A.G.L., *Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol.* 2008: p. 7-59.
4. Bhale, P.V., N.V. Deshpande, and S.B. Thombre, *Improving the low temperature properties of biodiesel fuel.* Renewable Energy, 2009. **34**(3): p. 794-800.
5. Martínez, M., *Utilización de aceites vegetales usados para la obtención de biodiésel.*
6. Lingfeng, C., et al., *Transesterification of Cottonseed Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Solid Basic Catalysts.* 2007. p. 3740-3743.
7. Wang, Y., P.L.S. Ou, and Z. Zhang, *Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process.* Energy Conversion and Management, 2007. **48**(1): p. 184-188.
8. Vicente, G., M. Martínez, and J. Aracil, *Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield.* Bioresource Technology, 2007. **98**(9): p. 1724-1733.
9. Zhou, *From organic waste to biodiesel: Black soldier fly, Hermetia illucens, makes it feasible.* 2010.
10. Ahmad, A.L., et al., *Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(1): p. 584-593.
11. Saka, S. and Y. Isayama, *A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate.* Fuel, 2009. **88**(7): p. 1307-1313.
12. IDAE, *Combustibles y vehículos alternativos.* 2005: p. 23-28.

13. *Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo, del fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.* Mayo 2003: p. 42-46.
14. Clarimón, L., C. Fernández, and B. Sánchez. , *Informe sobre el empleo de combustibles renovables.* . Departamento de Medio Ambiente CC.OO. - Aragón, 2005.
15. Zhang, Y., et al., *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.* Bioresource Technology, 2003. **89**(1): p. 1-16.
16. Zhang, Y., et al., *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis.* Bioresource Technology, 2003. **90**(3): p. 229-240.
17. Adhikari, S., S. Fernando, and A. Haryanto, *Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts.* Catalysis Today, 2007. **129**(3-4): p. 355-364.
18. Luo, N., et al., *Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni-Co bimetallic catalyst.* Biomass and Bioenergy, 2010. **34**(4): p. 489-495.
19. Oliva, D.G., et al., *Energy efficiency analysis of an integrated glycerin processor for PEM fuel cells: Comparison with an ethanol-based system.* International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(2): p. 709-724.
20. Özgür, D.Ö. and B.Z. Uysal, *Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine.* Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(2): p. 822-826.
21. Rossi, C.C.R.S., et al., *Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production.* International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(1): p. 323-332.
22. Yuan, W., A.C. Hansen, and Q. Zhang, *Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling.* Transactions of the Asae, 2003. **46**(6): p. 1487-1493.
23. Catoire, L., S. Paulmier, and V. Naudet, *Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2006. **35**(1): p. 9-14.

24. *EurObserver, Biofuels Barometer. nº 192. 2009.*
25. *Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 23 de abril 23 de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables como materia prima y que modifica y deroga las Directivas 2001/77/CE y 2003 /30/CE. 5 de junio 2009.*
26. APPA, *Biocarburantes (Asociación de productores de energías renovables).* 2009.
27. Ajanovic, A., *Biofuels versus food production: Does biofuels production increase food prices? Energy. In Press, Corrected Proof.*
28. Rathmann, R., A. Szklo, and R. Schaeffer, *Land use competition for production of food and liquid biofuels: An analysis of the arguments in the current debate.* Renewable Energy, 2010. **35**(1): p. 14-22.
29. industriales, V.I.e.p., *Taller Biocombustibles Biodiésel Bioetanol.* 2007.
30. Clarimón, L., C. Fernández, and B. Sánchez. , *Informe sobre el empleo de combustibles renovables. .* 2005.
31. Melero, J.A., et al., *Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters.* Fuel, 2010. **89**(8): p. 2011-2018.
32. De Torres, M., Jiménez-Oseg, G., Mayoral, J.A., Pires, E., *Fatty acid derivatives and the use as CFPP additives in biodiésel.* Bioresource Technology, 2010.
33. Silva, P.H.R., V.L.C. Gonçalves, and C.J.A. Mota, *Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel.* Bioresource Technology, 2010. **101**(15): p. 6225-6229.
34. Casas, A., et al., *Effects of Triacetin on Biodiesel Quality.* Energy & Fuels, 2010. **24**(8): p. 4481-4489.
35. Mota, C.J.A., et al., *Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines.* Energy & Fuels, 2010. **24**(4): p. 2733-2736.

36. Shahid, E.M. and Y. Jamal, *A review of biodiesel as vehicular fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(9): p. 2484-2494.
37. Papadopoulos, C.E., et al., *Optimization of cotton seed biodiesel quality (critical properties) through modification of its FAME composition by highly selective homogeneous hydrogenation*. Bioresource Technology, 2010. **101**(6): p. 1812-1819.
38. Smith, P.C., et al., *Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties*. Fuel, 2009. **88**(4): p. 605-612.
39. Smith, P.C., et al., *The addition of alkoxy side-chains to biodiesel and the impact on flow properties*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3517-3522.
40. Dunn, R.O., *Cold-Flow Properties of Soybean Oil Fatty Acid Monoalkyl Ester Admixtures*. Energy & Fuels, 2009. **23**(8): p. 4082-4091.
41. Chastek, T.Q., *Improving cold flow properties of canola-based biodiesel*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(1): p. 600-607.
42. Nouredдини, H., *Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit*. US Patent 6015,440;. 2000.
43. Nouredдини, H., *System and Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit*. US Patent 6174,501;. 2001.
44. Delgado, J., *Procedure to obtain biodiesel fuel with improved properties at low temperatures*. EP Patent 1331260;. 2002.
45. García, E.L., M; Pérez, E; Garrido, Á; Peinado, J., *García E, Laca M, Pérez E, Garrido Á, Peinado J. New class of acetal derived from glycerine as a biodiesel fuel component*. 2008.
46. Jaecker-Voirol A, D.I., Hillion G, Delfort B, Montagne X., *Glycerin for new biodiesel formulation*. Oil Gas Sci Technol. 2008.
47. Singh, S.P. and D. Singh, *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as*

- the substitute of diesel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(1): p. 200-216.
48. Pedro Nel Benjumea, J.R.A., Luis Alberto Ríos, *Cold flow properties of palm oil biodiesel*. 2007.
49. Bagby, R.O.D.a.M.O., *Low-temperature properties of triglyceridebased diesel fuels transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends*. 1995.
50. Moser, B.R., *Influence of Blending Canola, Palm, Soybean, and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel*. 2008. p. 4301-4306.