



**Universidad**  
Zaragoza



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
**Universidad** Zaragoza

## Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería Química

**Obtención de aditivos antioxidantes para biodiésel a partir  
de lignina mediante su procesado a alta presión y  
temperatura en presencia de disolventes**

**Production of antioxidant additives for biodiesel from  
processed lignin at high pressure and temperature using  
solvents**

Autora

**M<sup>a</sup> del Carmen Martínez Tauler**

Directora

**Ana Cristina Dueso Villalba**

Ponente

**Alberto Gonzalo Callejo**

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

**23/09/2016**

**GPT**  
Thermo-Chemical  
Processes Group



instituto  
de investigación  
en ingeniería de Aragón



DECLARACIÓN DE  
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> del Carmen Martínez Tauler

con n<sup>o</sup> de DNI 73161526-K en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Obtención de aditivos antioxidantes para biodiésel a partir de lignina mediante su procesado a alta presión y temperatura en presencia de disolventes.

Production of antioxidant additives for biodiesel from processed lignin at high pressure and temperature using solvents.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, a 23 de Septiembre de 2016

Fdo: M<sup>a</sup> del Carmen Martínez Tauler



A mi familia y en especial a mis padres y hermanos quienes me han apoyado, ayudado y han creído en mi cuando yo no lo hacía.

A Cristina, por su constancia y dedicación a Alberto por su atención y consejo, en general a todas las personas del departamento que siempre me han ofrecido su ayuda.

A mis compañeros y amigos siempre dispuestos a sacarme una sonrisa, por apoyarme animarme y enterderme.



# **Obtención de aditivos antioxidantes para biodiésel a partir de lignina mediante su procesamiento a alta presión y temperatura en presencia de disolventes**

## **RESUMEN**

El biodiésel es un carburante de origen natural obtenido mediante una reacción de transesterificación, en el caso del presente trabajo de fin de grado (TFG), a partir de aceites vegetales con metanol. Las características necesarias para su uso en motores diésel vienen reguladas por la norma UNE-EN 14214. Dentro de los parámetros de calidad establecidos por dicha norma, algunos de los más importantes son la estabilidad a la oxidación y su comportamiento a bajas temperaturas. En muchas ocasiones, el biodiésel, especialmente el obtenido a partir de materias primas residuales de baja calidad, incumple los requisitos especificados en dicha norma. Por este motivo, es necesario el uso de aditivos.

En el presente trabajo de fin de grado (TFG) se plantea la obtención de aditivos antioxidantes a partir de lejía negra, en la que está disuelta la lignina. La lignina es un polímero amorfo, orgánico, insoluble, presente en la naturaleza y es una fuente potencial de productos químicos, entre los que destacan los compuestos fenólicos, que han demostrado un comportamiento eficaz como antioxidantes para el biodiésel.

Como parte del trabajo llevado a cabo, se ha obtenido lignina a partir de paja de cereal de cebada mediante un proceso tipo soda. La lejía negra ha sido tratada a alta presión y temperatura, a distintos tiempos de reacción y en presencia de disolventes: agua, etanol y ácido fórmico, para llevar a cabo su despolimerización. El producto líquido obtenido en la despolimerización se ha utilizado para aditivar el biodiésel. Asimismo, se ha estudiado el efecto del tiempo de reacción, la temperatura y el ratio ácido fórmico/etanol sobre las características del biodiésel aditivado: estabilidad a la oxidación, comportamiento a bajas temperaturas, punto de obstrucción de filtro frío (POFF), y la viscosidad.

Se han obtenido buenos resultados con casi todos los productos obtenidos, llegándose a alcanzar una mejora de la estabilidad a la oxidación del 395% con respecto al biodiésel de aceite de girasol puro cuando se utilizó una temperatura de 325 °C, un ratio ácido fórmico/etanol igual a 1 y un tiempo de reacción de 1 h en el procesamiento de la lejía negra. La estabilidad a la oxidación se ve favorecida cuando el aditivo se obtiene a mayor temperatura y ratio ácido fórmico/etanol. Por otra parte, el POFF mejora en los casos donde el aditivo se ha obtenido usando un ratio ácido fórmico/etanol de 0 y un tiempo de reacción de 1h. La viscosidad no se ha visto afectada por la introducción de aditivos.









## Tabla de contenidos

1	Introducción y objetivos.....	1
2	Antecedentes.....	3
2.1	Biodiésel.....	3
2.1.1	Producción de biodiésel.....	3
2.1.2	Contexto nacional e internacional.....	4
2.1.3	Propiedades del biodiésel.....	6
2.2	Estabilidad a la oxidación y necesidad del uso de antioxidantes.....	7
2.3	Obtención de aditivos antioxidantes a partir de lignina.....	8
2.3.1	Generalidades de la lignina.....	9
2.3.2	Obtención y tipos de lejía negra.....	10
2.3.3	Despolimerización.....	10
3	Materiales y métodos.....	12
3.1	Producción de lejía negra: obtención de Lignina.....	12
3.2	Producción del aditivo.....	15
3.3	Diseño de experimentos.....	17
3.4	Preparación del biodiésel aditivado.....	18
3.5	Análisis realizados al biodiésel.....	19
4	Resultados.....	20
4.1	Características de los productos de la despolimerización.....	20
4.2	Características del biodiésel aditivado.....	25
4.2.1	Estabilidad a la oxidación.....	25
4.2.2	Punto de obstrucción de filtro frío (POFF).....	29
4.2.3	Viscosidad.....	31
4.2.4	Cantidad de agua.....	31
5	Conclusiones.....	33
6	Trabajos futuros.....	34
7	Bibliografía.....	35
	Anexo I Antecedentes.....	I
	1.1 Características del biodiésel.....	I
	1.2 Obtención y tipos de lejías negras.....	II
	Anexo II Materiales y métodos.....	IV
	II.1 Producción del aditivo: Esquema del reactor.....	IV
	II.2 Diseño de experimentos: elección de las condiciones de operación.....	V

II.3 Producción de biodiésel .....	VI
II.4 Análisis realizados al biodiésel .....	VIII
II.4.1 Estabilidad a la oxidación (OXY).....	VIII
II.4.2 Punto de obstrucción de filtro frío (POFF).....	VIII
II.4.3 Viscosidad cinemática .....	IX
II.4.4 Contenido de agua.....	X
Anexo III Resultados .....	XII
III.1 Características de los productos de la despolimerización .....	XII
III.1.1 Productos A y B.....	XII
III.1.2 Análisis ANOVA .....	XIII

## Índice de figuras

FIGURA 1: REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN [9].....	3
FIGURA 2: REACCIONES EN SERIE DE TRANSESTERIFICACIÓN .....	4
FIGURA 3: CAPACIDAD PRODUCTIVA DE BIODIÉSEL EN LA UE EN LOS AÑOS 2012 ,2013 Y 2014 [12].....	5
FIGURA 4: PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EN LA UE EN LOS AÑOS 2012 Y 2013 [12].....	5
FIGURA 5: CONTRIBUCIÓN AL PIB DEL BIODIÉSEL EN TÉRMINOS ENERGÉTICOS [13].....	6
FIGURA 6: COMPONENTES DE LA LIGNINA [23] .....	9
FIGURA 7: SISTEMA DE REACCIÓN R1.....	13
FIGURA 8: REACTOR AUTOCLAVE PARA LA DESPOLIMERIZACIÓN DE LA LIGNINA .....	15
FIGURA 9: VARIACIÓN DE LA PRESIÓN CON EL TIEMPO DE REACCIÓN PARA LOS EXPERIMENTOS 7, 8 Y EL BLANCO CON FÓRMICO .....	24
FIGURA 10: ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL DE ACEITE DE GIRASOL SIN ADITIVAR Y ADITIVADO.....	27
FIGURA 11: MEJORA DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN VS TEMPERATURA PARA LOS DIFERENTES RATIOS ÁCIDO FÓRMICO/ETANOL .....	28
FIGURA 12: POFF VS. TIEMPO DE REACCIÓN PARA DIFERENTES RATIOS ÁCIDO FÓRMICO/ETANOL.....	30
FIGURA 13: ESQUEMA DEL SISTEMA DE REACCIÓN R3 .....	IV
FIGURA 14: BIODIÉSEL Y GLICERINA .....	VII
FIGURA 15: EQUIPO OXIDATION STABILITY PETROOXY .....	VIII
FIGURA 16: EQUIPO FPP 5GS .....	IX
FIGURA 17: VISCOSÍMETRO CAPILAR CINEMÁTICO DE VIDRIO Y BAÑO DE AGUA PARA SU MEDIDA A 40°C.....	X
FIGURA 18: VALORADOR CULOMBIMÉTRICO KARL-FISCHER.....	X
FIGURA 19: RENDIMIENTO A PRODUCTO A FRENTE A LA TEMPERATURA PARA LOS RATIOS ÁCIDO FÓRMICO/ETANOL 0 Y 1.....	XIII
FIGURA 20: RENDIMIENTO A SÓLIDO SOLUBLE FRENTE A LA TEMPERATURA PARA LOS DISTINTOS TIEMPOS DE REACCIÓN Y DIFERENTES RATIOS ÁCIDO FÓRMICO/ETANOL.....	XIV
FIGURA 21: RENDIMIENTO A SÓLIDO INSOLUBLE FRENTE AL RATIO ÁCIDO FÓRMICO/ETANOL.....	XV
FIGURA 22: RENDIMIENTO A FASE GAS FRENTE A TEMPERATURA PARA LOS DIFERENTES RATIOS ÁCIDO FÓRMICO/ETANOL ..	XVI

## Índice de tablas

TABLA 1: CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ADITIVOS ANTIOXIDANTES A PARTIR DE LEJÍA NEGRA .....	17
TABLA 2: RENDIMIENTOS Y CIERRE DEL BALANCE DE MATERIA.....	20
TABLA 3: COMPOSICIÓN DE LA FASE GAS Y PRESIÓN RESIDUAL EN EL REACTOR DESPUÉS DEL EXPERIMENTO .....	23
TABLA 4: ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DEL BARRIDO .....	25
TABLA 5: ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL SIN Y CON ADITIVO JUNTO CON EL PORCENTAJE DE MEJORA .....	26
TABLA 6: COMPARACIÓN DE LA MEJORA DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN .....	29
TABLA 7: POFF DEL BIODIÉSEL ADITIVADO.....	29
TABLA 8: RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA VISCOSIDAD .....	31
TABLA 9: RESULTADO DEL ANÁLISIS DE LA CANTIDAD DE AGUA.....	32
TABLA 10: REQUISITOS DEL BIODIÉSEL .....	I
TABLA 11: CONTENIDO DE SÓLIDOS SOLUBLES E INSOLUBLES EN EL PRODUCTO A.....	XII
TABLA 12: CONTENIDO DE SÓLIDOS SOLUBLES E INSOLUBLES EN EL PRODUCTO B.....	XII

# 1 Introducción y objetivos

Actualmente la mayor parte del carburante utilizado en el sector de la automoción proviene de combustibles fósiles. Sin embargo, la variabilidad de los precios de estos, junto con la incertidumbre acerca del futuro de los suministros del petróleo y el creciente reconocimiento de su efecto negativo sobre el medio ambiente, han dado lugar a un interés creciente en los biocombustibles, como el biodiésel [1]. Por otra parte, las actuales políticas de la Unión Europea fomentan el uso de biocombustibles. Según la directiva (UE) 2015/1513, en 2020 al menos un 7% del combustible deberá ser sustituido por biocombustible [2]. Además, se requiere la transición hacia biocarburantes avanzados o de segunda generación, en los que la materia prima utilizada no compita con la producción de alimentos (por ejemplo, sustituir gasóleo por biodiésel obtenido a partir de aceites residuales) [3].

Por las razones comentadas anteriormente, el biodiésel es una alternativa a los combustibles fósiles que presenta un carácter renovable y una menor emisión de gases contaminantes. El biodiésel se obtiene industrialmente a partir de triglicéridos (grasas animales, aceites vegetales...) mediante una reacción de transesterificación [4]. Las especificaciones que debe cumplir para su uso en motores diésel en la Unión Europea están reguladas por la norma UNE-EN 14214:2013 [5].

El principal problema del biodiésel para su uso como combustible de automoción es que alguna de sus propiedades puede no cumplir con las especificaciones de la norma UNE, especialmente la estabilidad a la oxidación y su comportamiento a bajas temperaturas, que se determina mediante el punto de obstrucción de filtro frío. Por este motivo, se hace imprescindible el uso de aditivos que mejoren estas propiedades.

Los aditivos que se usan normalmente para mejorar la estabilidad a la oxidación son sintéticos y su coste es elevado. Por este motivo sería interesante poder utilizar aditivos de origen natural y con carácter renovable. Si bien las aminas y fenoles son los antioxidantes más comunes, son los compuestos fenólicos los que han demostrado una mayor efectividad en la mejora de la estabilidad a la oxidación [6].

En este trabajo se propone obtener aditivos para mejorar la estabilidad a la oxidación a partir de lejías negras, residuo principal de la industria papelera. La lejía negra contiene lignina que es un polímero natural, de estructura compleja y compuesto principalmente por fenoles. La lejía negra se obtuvo a partir de la digestión con sosa de paja de cereal de cebada (proceso semiquímico) y se sometió a distintas condiciones de temperatura y tiempo de reacción en presencia de disolventes bajo presión autógena, para obtener dichos aditivos. Con el mismo fin, se realizó de forma paralela a este trabajo de fin de grado, otro en presencia sólo de agua (sin disolventes), con diferentes concentraciones de lignina y temperaturas y se adicionaron catalizadores para unas condiciones determinadas.

Para conseguir el objetivo global, se han planteado las siguientes tareas:

- ❖ Obtención de lejía negra tipo soda a partir de paja de cebada
- ❖ Tratamiento térmico de la lejía negra a presión y temperatura para la obtención de aditivos antioxidantes.
- ❖ Aditivación del biodiésel
- ❖ Análisis de las propiedades del biodiésel: estabilidad a la oxidación, punto de obstrucción de filtro frío y viscosidad.

## 2 Antecedentes

### 2.1 Biodiésel

Según la Asociación de Productores de Energía Renovables (APPA), “el biodiésel es un biocarburante líquido que sustituye al gasóleo fósil. Se obtiene a partir de aceites vegetales frescos –de colza, soja o palma, entre otros– y aceites de cocina usados y grasas animales. Se utiliza en motores diésel mezclado con gasóleo fósil en distintas proporciones o en estado puro” [7].

Sus propiedades son prácticamente iguales a las del gasóleo respecto a densidad y número de cetano. Además, su punto de inflamación es mayor, lo que supone una ventaja desde el punto de vista de la seguridad. Debido a que las propiedades de ambos son similares, se pueden mezclar en cualquier proporción e incluso sustituir el gasóleo totalmente [8], lo que disminuiría el uso de combustibles fósiles y las emisiones contaminantes.

#### 2.1.1 Producción de biodiésel

La reacción global para la obtención del biodiésel es una reacción de transesterificación de aceites o grasas. Consiste en la reacción de un triglicérido con un alcohol para formar ésteres y glicerina, como puede verse en la Figura 1 [9]. Los alcoholes que se usan generalmente son metanol y etanol. El metanol presenta la ventaja de que los productos principales de reacción, los ésteres metílicos y los ácidos grasos, son poco miscibles, por lo que forman dos fases fácilmente separables [10]. El metanol no sólo tiene una buena capacidad para llevar a cabo la reacción, sino que su coste es bajo. Se trabaja siempre con un exceso de alcohol para desplazar la reacción de equilibrio hacia la formación de producto. En la reacción de transesterificación se suelen utilizar catalizadores para mejorar el rendimiento y la velocidad que principalmente suelen ser de tipo básico (hidróxidos, N-heterociclo NHC...), aunque también se utilizan algunos con carácter ácido ( $ZrCl_4$ ) [10] [11].

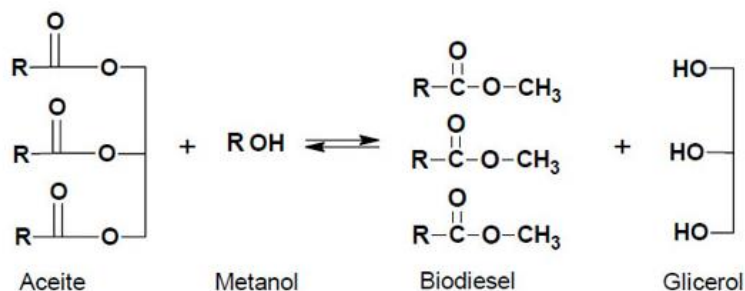


Figura 1: Reacción de transesterificación [9]



La transesterificación de los triglicéridos consiste realmente en tres reacciones reversibles en serie, como puede verse en la Figura 2. En la primera, por cada mol de triglicérido reacciona uno de metanol dando lugar a un diglicérido y un éster metílico. En la segunda, cada mol de diglicérido reacciona con otro de metanol para formar otro de éster metílico y un monoglicérido. Finalmente, en la tercera reacción se obtiene otro éster metílico y glicerina a partir del monoglicérido [4]. El biodiésel final consiste en la mezcla de ésteres metílicos. La glicerina obtenida en la tercera etapa es un subproducto del proceso.

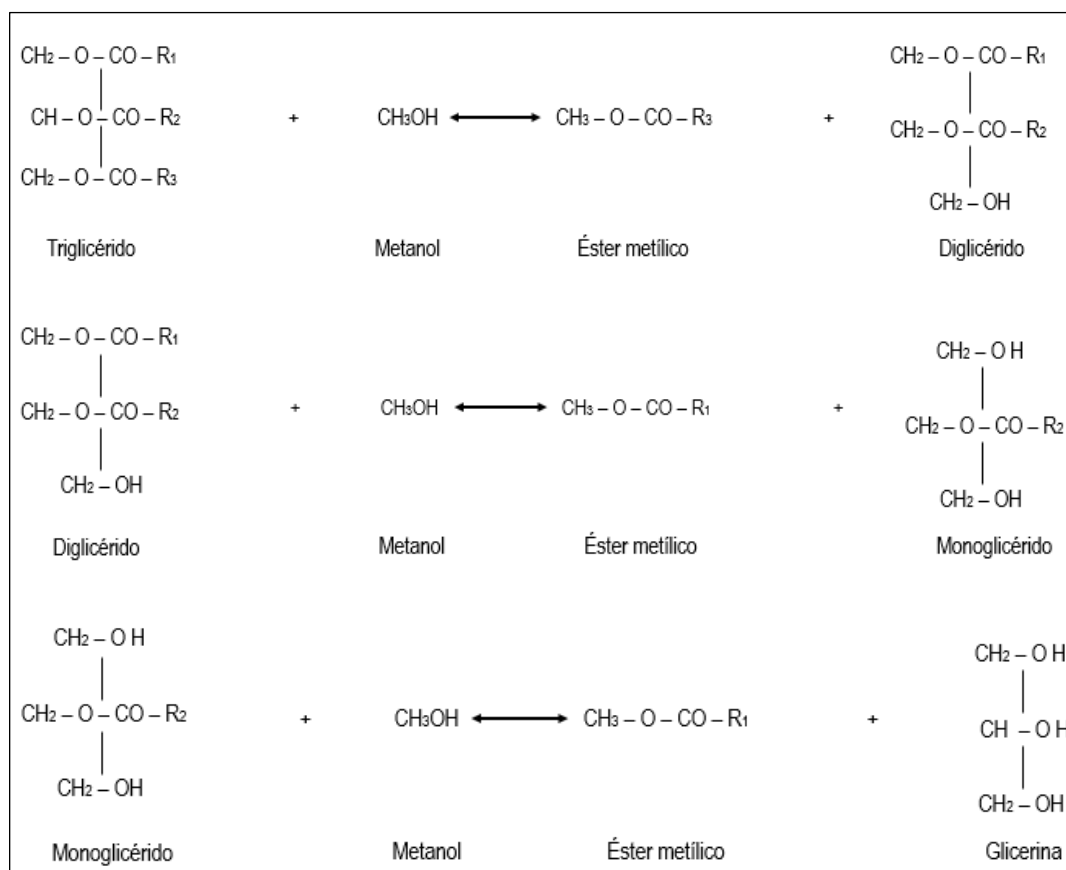


Figura 2: Reacciones en serie de transesterificación

## 2.1.2 Contexto nacional e internacional

Actualmente la mayor parte del biodiésel se produce en la Unión Europea. España es uno de los países que encabeza el ranking de capacidad productiva, superada sólo por Alemania en el año 2014. En la Figura 3 puede verse el ranking de países que lideran la capacidad productiva en Europa durante los años 2012, 2013 y 2014.

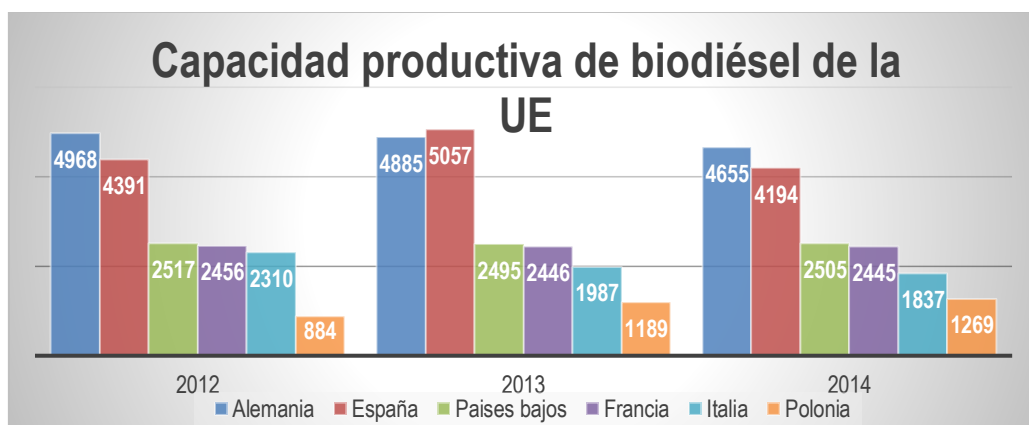


Figura 3: Capacidad productiva de biodiésel en la UE en los años 2012, 2013 y 2014 [12]

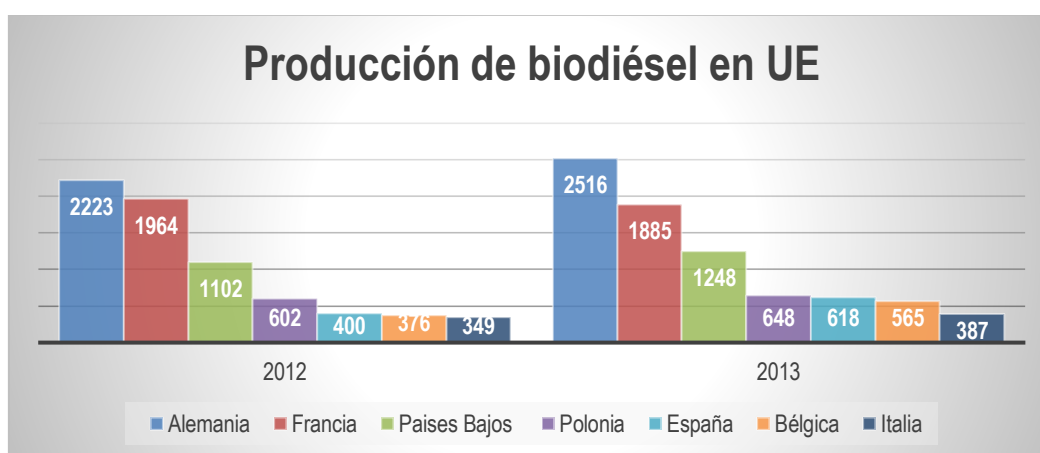


Figura 4: Producción de biodiésel en la UE en los años 2012 y 2013 [12]

España tenía una capacidad productiva de 4194 miles de toneladas al año en 2013, como se muestra en la Figura 3, lo que supone un 18% de la capacidad productiva europea en ese año. Esto contrasta con la producción real de biodiésel (Figura 4), en la que España se encuentra en quinto lugar con una producción de 387 miles de toneladas, lo que supone tan sólo un 6% de la producción total europea de ese año.

En la Figura 5 se muestra la contribución de la producción de biodiésel al Producto Interior Bruto (PIB) de España. En el año 2010 se produjo un máximo de 328 millones de euros y fue descendiendo hasta el año 2013, en el que alcanzó un mínimo de 166.3 millones de euros. Ese año tuvieron que cerrar 15 plantas de producción de biodiésel. A pesar de estos datos, la capacidad instalada en 2014 subió de nuevo respecto al año anterior.

El descenso de la contribución al PIB del subsector del biodiésel demuestra el deterioro de este sector en España. Además, a principios de 2013 el gobierno decretó una rebaja de los objetivos de utilización de biodiésel desde un 7,0% a un 4,1%. Esto supuso una reducción del consumo global de biocarburantes de un 6,5% a un 4,1% respecto al año anterior [13] [14].

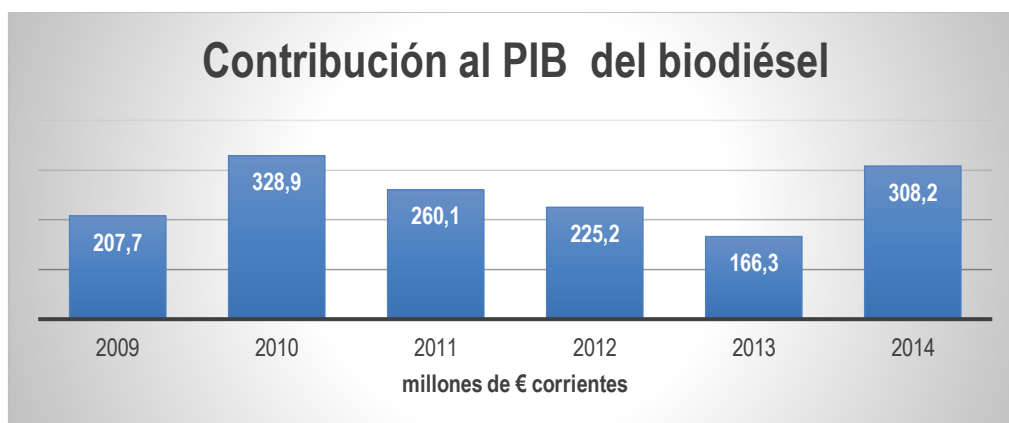


Figura 5: Contribución al PIB del biodiésel en términos energéticos [13]

Actualmente la Unión Europea fomenta el uso de biocarburantes de segunda generación como el biodiésel. La Directiva (UE) 2015/1513 establece el objetivo 20/20/20, según el cual se pretende una reducción del 20% de emisiones de gases de efecto invernadero, un aumento del 20% del uso de energías renovables y mejorar la eficiencia energética en un 20% para el año 2020, respecto 1990 [2], razón por la cual el biodiésel se convierte en un factor clave para el cumplimiento dicho objetivo.

### 2.1.3 Propiedades del biodiésel

Algunas propiedades del biodiésel obtenido como ésteres metílicos son más parecidas a las del gasóleo que a las del aceite vegetal de origen. Por esa razón es posible mezclarlo con el gasóleo en cualquier proporción [15].

Según la Unión Europea, el biodiésel debe cumplir una serie de requisitos para poder usarse como combustible, recogidos en la norma UNE-EN 14214:2013 [5]. En el Anexo I.1 pueden verse los valores de las propiedades del biodiésel requeridos por dicha norma.

Algunas de las propiedades más importantes establecidas en esta norma son la estabilidad a la oxidación, el punto de obstrucción de filtro frío (POFF) y la viscosidad.

La calidad final del biodiésel depende en gran medida de la materia prima utilizada en su producción. El aceite vegetal es biodegradable y, por tanto, el biodiésel también. Esta capacidad de degradarse afecta a su estabilidad en el tiempo y se mide en función de su estabilidad a la oxidación. Aunque puede parecer una ventaja medioambiental a priori, no resulta conveniente en su utilización como carburante, ya que impide que pueda almacenarse durante periodos prolongados después de producirse. Existen varios factores que pueden afectar a la estabilidad a la oxidación, como la presencia de oxígeno, el calor, el contenido de trazas de metales, peróxidos, la luz y, principalmente, la presencia de dobles enlaces. La estabilidad a la oxidación aumenta al disminuir el contenido de dobles enlaces de los ésteres metílicos, ya

que estos son muy reactivos con el oxígeno [16]. Por estos motivos, es necesaria la utilización de aditivos antioxidantes capaces de evitar o retrasar la oxidación del biodiésel.

Otro parámetro importante es el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas. El punto de congelación del biodiésel es bastante alto y superior al diésel de petróleo, y se controla mediante diversos parámetros. Uno de estos parámetros es el punto de obstrucción de filtro frío (POFF), definido como la temperatura más baja a la que al menos 20 mL de combustible pasan por un filtro de tamiz de malla de 45 mm y 15 mm de diámetro en 1 min con una diferencia de presión entre ambos lados de 200 mm de H<sub>2</sub>O de vacío [17]. Los requisitos que aparecen en la norma respecto a este parámetro hacen referencia a climas templados y climas árticos. Los valores de POFF para clima templado están comprendidos entre 5 y -20°C, mientras que en un clima ártico están comprendidos entre -20 y -44 °C [5]. Los valores de POFF del biodiésel sin tratar se encuentran entre 10 y -15 °C. El POFF depende del grado de saturación de las cadenas largas. Cuanto mayor es la proporción de enlaces simples, mayor es su valor, lo que supone un peor comportamiento a bajas temperaturas [16]. La presencia de dobles enlaces dificulta la solidificación del biodiésel, ya que a diferencia de los enlaces simples, estos tienen una movilidad restringida en el espacio y se obstaculiza la congelación.

La viscosidad es una propiedad importante, ya que una alta viscosidad provoca problemas en el funcionamiento del motor, como una mala atomización tras la inyección en la cámara de combustión. La reacción de transesterificación de aceites reduce la viscosidad de los ésteres metílicos [18].

## 2.2 Estabilidad a la oxidación y necesidad del uso de antioxidantes

Como se ha comentado, el biodiésel es más sensible a la degradación que el gasóleo debido a la presencia de ácidos grasos insaturados. Existen varios tipos de degradación: oxidación en presencia de oxígeno, degradación térmica, hidrólisis en presencia de humedad y por contaminación microbiana [19].

La oxidación es la que juega un papel más determinante. El proceso de oxidación del biodiésel se produce a través de la reacción en cadena descrita a continuación:

Iniciación:  $RH + I \rightarrow R^{\bullet} + IH$

Propagación:  $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$  (rápida)

$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$

Terminación:  $R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R-R$  Productos estables

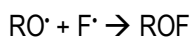
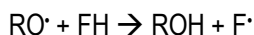
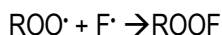
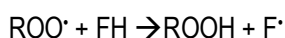
$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow ROO-ROO$  Productos estables

Durante la etapa de iniciación, se pierde un hidrógeno del doble enlace del éster metílico (RH) por acción de un iniciador (I), dando lugar a la formación de un radical libre (R<sup>•</sup>). Dicho radical es muy reactivo con el

oxígeno y se transforma en un radical libre de peróxido ( $\text{ROO}^\bullet$ ). Aunque no es tan reactivo como  $\text{R}^\bullet$ , es capaz de captar otro hidrógeno del doble enlace del éster métilico ( $\text{RH}$ ) para formar otro radical libre ( $\text{R}^\bullet$ ) más un hidroperóxido ( $\text{ROOH}$ ). Este radical ( $\text{R}^\bullet$ ) puede seguir reaccionando con el oxígeno y continuar el ciclo de propagación. La etapa de terminación tiene lugar por acoplamiento de dos radicales libres  $\text{R}^\bullet - \text{R}^\bullet$ ,  $\text{ROO}^\bullet - \text{ROO}^\bullet$  para formar productos estables. Inicialmente la concentración de  $\text{ROOH}$  es baja, pero llega un momento que aumenta rápidamente esto se denomina inducción, e indica el inicio del proceso de oxidación. [20] [6].

Los antioxidantes químicos inhiben el proceso de oxidación. Según el modo de hacerlo se distinguen varios tipos: sustancias capaces de reaccionar con el oxígeno en sistemas cerrados, agentes quelantes con iones metálicos y compuestos que eliminan radicales libres. Los antioxidantes secundarios, correspondientes a los dos primeros tipos, ralentizan el proceso de oxidación descomponiendo los hidroperóxidos para evitar la propagación de la reacción en cadena [19]. Los antioxidantes primarios son compuestos que reaccionan con los radicales libres y transforman el biodiésel en un producto termodinámicamente estable. Ejemplos de estos antioxidantes son compuestos como los fenoles y las aminas. En el caso del biodiésel, los fenoles son los antioxidantes más utilizados [6].

El mecanismo mediante el cual los fenoles ( $\text{FH}$ ) inhiben el proceso de oxidación es el siguiente:



La ventaja que ofrecen estos compuestos frente a otros es que son donores de hidrógeno, por lo que pueden detener la reacción de propagación. Además, son capaces de deslocalizar electrones, evitando que reaccionen con el oxígeno [19]. Algunos ejemplos de antioxidantes fenólicos usados para mejorar las propiedades del biodiésel son terbutil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianisol (BHA) y butil-hidroxitolueno (BHT). Los mejores resultados con biodiésel de origen vegetal se obtienen con TBHQ, siendo los resultados de BHA y BHT muy parecidos [19] [21].

## 2.3 Obtención de aditivos antioxidantes a partir de lignina

Como se ha explicado anteriormente, los fenoles son unos antioxidantes muy efectivos. La lignina, polímero presente en las plantas leñosas, contiene fenoles en su estructura, por lo que representa una opción atractiva para la obtención de los mismos.

### 2.3.1 Generalidades de la lignina

La lignina es uno de los principales componentes de la fibra vegetal, junto con la celulosa y hemicelulosa. La proporción de los tres compuestos puede variar dependiendo del tipo de planta e incluso de la zona considerada dentro de la misma planta [22].

La lignina es un heteropolímero amorfo, complejo, orgánico e insoluble. Está constituido por tres alcoholes diferentes, *p*-cumarílico, coniferílico y sinapílico, mostrados en la Figura 6 [23]. No se puede definir de forma clara la estructura de la lignina, ya que los alcoholes están entrelazados entre sí de forma aleatoria. La función principal de la lignina es proporcionar a las plantas soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra agentes microbianos y estrés oxidativo [23].

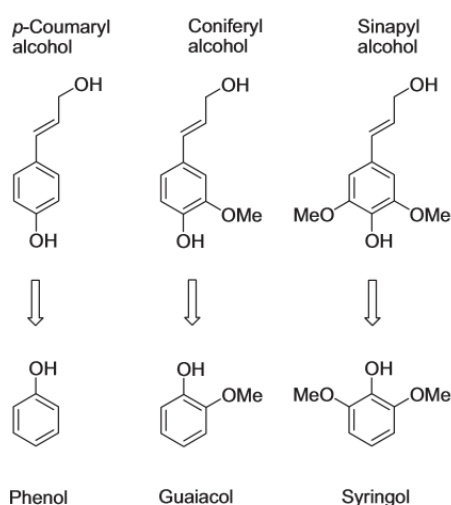


Figura 6: Componentes de la lignina [23]

Debido a su composición, la lignina se considera una fuente potencial de productos químicos y combustibles. Actualmente, la mayor parte de lignina se usa para producir energía mediante su combustión. Menos del 5% se utiliza en la obtención de productos químicos debido a dos razones principales. La primera es que la estructura de la lignina es muy estable desde el punto de vista químico y, por tanto, es difícil de despolimerizar. Además, contiene gran cantidad de oxígeno, lo que evita que los productos puedan ser utilizados como combustibles líquidos tradicionales. La segunda razón es la disponibilidad de derivados del petróleo para producir plásticos sintéticos, polímeros fibras, etc., más fácilmente y con un mayor margen de beneficio económico. No obstante, la creciente preocupación por el medio ambiente, la incertidumbre acerca del precio de los combustibles fósiles y la creciente demanda de energía hacen crecer el interés por recursos renovables como la lignina [23].

Debido a su estructura fenólica los productos de la despolimerización de la lignina pueden usarse, entre otras cosas, como antioxidantes para biodiésel y este va a ser el objeto del presente trabajo.

### 2.3.2 Obtención y tipos de lejía negra

La lejía negra, que contiene gran cantidad de lignina disuelta, se obtiene habitualmente como un subproducto de la producción de papel.

Existen principalmente cuatro tipos de lejía negra según las diferentes formas de obtención de la pasta de papel: kraft, sulfito, soda y otras experimentales, como la Organosolv. El proceso tipo Kraft es la forma más frecuente de obtención de pasta de papel, aunque el proceso tipo soda es fácil de realizar a nivel de laboratorio y, además, la lignina no contiene azufre, a diferencia del tipo kraft y sulfito. Más información sobre los distintos tipos de lejía negra se encuentra en el Anexo I.2.

### 2.3.3 Despolimerización

La lignina es un polímero complejo natural constituido por diferentes grupos funcionales, lo que la convierte en una materia prima potencial para la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido y de gran interés industrial, como fenoles, poliésteres, poliuretano y resinas epoxi. Sin embargo, su estructura es muy estable y la despolimerización de la misma es una difícil tarea [24].

Existen diferentes vías de despolimerización, entre las que destacan la solvólisis (hidrólisis si el medio es agua), pirólisis, despolimerización oxidativa e hidrogenólisis.

La solvólisis es un tipo de sustitución nucleófila o reacción de eliminación, en la que el nucleófilo es una molécula del disolvente. Se le da diferentes nombres según el disolvente aplicado, así en el caso en que el disolvente es agua, se llama hidrólisis y, si es un alcohol, se llama alcoholólisis [25]. Uno de los alcoholes más utilizados es el etanol. Se trata de un disolvente polar que además actúa como medio dispersante, mejorando la solubilidad de la lignina y los fenoles, formando una fase homogénea, y facilitando la despolimerización [26]. La hidrólisis se puede realizar en presencia de catalizadores o solamente con el disolvente. Como catalizador básico se puede emplear NaOH y como catalizador ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [27].

La pirólisis es la descomposición térmica a alta temperatura en una atmósfera inerte. Mediante este proceso se obtiene una fase líquida, un sólido y una fase gaseosa. Los compuestos fenólicos se encuentran en la fase líquida o bio-oil [28].

La despolimerización oxidativa consiste en tratar a la lignina a presiones y temperaturas moderadas en presencia de un agente oxidante, preferentemente  $\text{O}_2$  o aire y un catalizador de oxidación (por ejemplo, metiltioxorenio) [29].

La hidrogenólisis o hidrogenación consiste en someter a la lignina a unas condiciones de presión y temperatura moderadas - altas, en presencia de  $\text{H}_2$  (o disolventes donores de hidrógeno, como puede ser

el ácido fórmico) en un medio acuoso. El hidrógeno generado reacciona con el oxígeno presente en la lignina, rompiendo los enlaces y facilitando la despolimerización [26] [29].

La hidrogenólisis da solución a uno de los problemas más importantes de la despolimerización: la repolimerización de los radicales libres formados que dan lugar a sólidos carbonosos (residuos). Esto se debe a que el hidrógeno es altamente reactivo, siendo capaz de reaccionar con el oxígeno e hidrogenar los radicales durante la reacción [30] [26].

El ácido fórmico es un disolvente donador de hidrógeno, que se descompone según las siguientes reacciones:



La deshidratación (1) no está favorecida en medio acuoso. La deshidrogenación (2) es la reacción que aporta el hidrógeno necesario para la hidrogenólisis. El ácido fórmico juega el papel de donador de hidrógeno in situ, generando hidrógeno atómico y dióxido de carbono [30] [26].



### 3 Materiales y métodos

En este apartado se van a detallar los materiales, instalaciones y procedimientos experimentales que se utilizaron en la realización de este trabajo de fin de grado.

#### 3.1 Producción de lejía negra: obtención de Lignina

La lejía negra se ha obtenido mediante un proceso tipo soda. La paja de cereal (cebada) se digirió con una disolución de agua e hidróxido de sodio a una temperatura próxima a 100°C [29] [31]. La cantidad de NaOH adicionada era equivalente al 9% del peso de la paja, mientras que la masa total de disolución era 15 veces el peso de la paja. Esta proporción ha sido optimizada en trabajos anteriores por el grupo de procesos termoquímicos (GPT).

En la producción de lejía negra se utilizaron dos instalaciones diferentes: Un sistema experimental con un reactor discontinuo cerrado (Figura 7) al que se denominará R1, y otro sistema, con un reactor discontinuo abierto a la atmósfera, al que se denominará R2.

El sistema R1 consta de

- ❖ 2 reactores de vidrio de 1200 y 800 mL de capacidad, que trabajan a presión atmosférica.
- ❖ Agitadores Heidolph RZR 1, que permiten mantener la mezcla del reactor en continua agitación. La varilla de agitación se introduce en el reactor a través de uno de los orificios de su tapa de cierre.
- ❖ Mantas calefactoras P-Selecta “Fibroman-N” con sus respectivos termómetros de contacto electrónico Sensoterm II, para calentar y mantener la temperatura deseada en el reactor. La sonda para la medida de la temperatura se introduce en el reactor a través de otro de los orificios de su tapa de cierre.
- ❖ Condensadores de vidrio de tipo serpentín, refrigerados con agua mediante un baño criotermostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10. El condensador se conecta a la tapa del reactor mediante una unión esmerilada. Permiten recuperar el metanol evaporado durante la reacción, ya que se trabaja a una temperatura cercana al punto de ebullición de este alcohol (65°C).



*Figura 7: Sistema de reacción R1*

El procedimiento seguido en el sistema experimental R1 para la obtención de aditivos fue el siguiente:

Se adicionaron 80 y 40 g de paja en el reactor de vidrio grande y pequeño, respectivamente. Guardando la misma relación agua-hidróxido de sodio mencionada anteriormente, se añadieron 7,2 g de hidróxido de sodio y 1192,8 g de agua por 80 g de paja o 3,6 y 596,4 g de hidróxido de sodio y agua, cuando sólo se utilizaron 40 g de paja. Se vertió a cada uno de los reactores de vidrio la cantidad correspondiente de disolución y se cerró con la tapa esmerilada. Se introdujeron la sonda de temperatura en uno de los orificios, la varilla de agitación en el orificio central y se conectó el condensador.

A continuación, se encendió la manta calefactora y se fijó la consigna en 98 °C. Tras alcanzar la temperatura de reacción, se dejó la mezcla en agitación durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvo un líquido de color negro denominado lejía negra, que contenía una parte importante de la lignina presente en el cereal. Trascurrido este tiempo, se apagó la manta calefactora y se dejó enfriar. Al terminar de enfriarse el reactor, se retiró la paja y se recogió la lejía negra.

Por otra parte, el sistema experimental R2 consta de:

- ❖ Una parte exterior de acero, de forma cilíndrica de 8 L de capacidad.
- ❖ Una cesta agujereada de acero, en forma cilíndrica, y colocada en el interior donde se sitúa la paja.
- ❖ Un agitador.
- ❖ Una prensa manual.

- ❖ Una bombona de butano para calentar.
- ❖ Un termómetro.

El procedimiento que se siguió para la preparación de las lejías negras fue el siguiente:

En primer lugar, se tomaron unos 500 g de paja y se lavaron con agua para eliminar posibles impurezas, como arena y arcilla. Después, se calcularon las cantidades de agua e hidróxido de sodio necesarias según la proporción anterior (7455 y 45 g, respectivamente). A continuación, se introdujo la paja en la parte interior del reactor y se cubrió con la disolución. Se calentó hasta unos 100 °C comprobando la temperatura con el termómetro, a la vez que se mezcló con el agitador. Una vez se alcanzó la temperatura objetivo, se mantuvieron estas condiciones durante 3 horas. Es muy importante que la disolución cubra en todo momento la paja, por eso, si era necesario, se reponía el agua evaporada.

Se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente. La paja residual se prensó con el fin de recuperar la mayor cantidad posible de lejía. Una vez retirada la paja, se procedió a concentrar la lejía negra desde la concentración de sólido inicial, que es aproximadamente de un 3%, hasta un contenido final de sólidos de un 15,22% (valor final medio).

La lejía negra obtenida mediante ambos procedimientos se centrifugó a 4500 rpm durante 10 minutos para eliminar las impurezas y sólidos no solubles. Toda la lejía negra obtenida se mezcló, almacenó y congeló hasta su posterior uso, evitando así su degradación. De este modo, la lejía negra usada en todos los experimentos era homogénea y presentaba las mismas características.

El sistema R1 presenta la ventaja de que mantiene en todo momento la relación agua-hidróxido de sodio. Además, no hay que realizar ninguna operación adicional durante el transcurso de la reacción. El sistema R2, abierto a la atmósfera, no conserva la relación agua-hidróxido de sodio. Requiere también una mayor precaución durante la extracción de la lejía negra. Sin embargo, su capacidad es mayor, y se puede obtener más lejía negra en una sola etapa.

El porcentaje de sólidos de las muestras se calculó mediante la Ecuación 1. Conociendo el peso de un crisol, se adicionó una cantidad conocida de lejía negra y se dejó evaporar el líquido en un horno a 40°C durante una noche

$$\% \text{ sólidos} = \frac{\text{peso crisol después de secar} - \text{peso crisol vacío}}{\text{peso lejía negra}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

## 3.2 Producción del aditivo

Para la obtención de aditivos antioxidantes para biodiésel, se sometió a la lejía negra a un tratamiento a alta presión y temperatura, en presencia de diferentes disolventes, como agua, etanol y ácido fórmico.

Los experimentos se realizaron en una tercera instalación experimental, R3, que incluía un reactor discontinuo agitado tipo autoclave preparado para trabajar a alta presión, Parr 4848, que se muestra en la Figura 8. El esquema de este reactor autoclave se encuentra en el Anexo II.1 La instalación experimental consta de los siguientes elementos:

- ❖ Reactor tipo autoclave para trabajo a alta presión ( $P_{max} = 350$  bar,  $T_{max} = 500$  °C). Posee un volumen de 500 mL y está fabricado en acero inoxidable. Dispone de un sistema propio de agitación y un horno incorporado.
- ❖ Disco de ruptura, que permite el alivio de la presión del reactor si excede 310 bares y válvula de alivio, que permite disminuir la presión en el reactor si supera los 300 bar.
- ❖ Módulo con control de la temperatura, control de la velocidad de agitación y pantalla para la visualización de la presión.
- ❖ Electroválvula para controlar el flujo de agua de refrigeración.
- ❖ Juntas de grafito para asegurar el buen cierre del reactor.
- ❖ Bolsas tedlar para recogida de gases.
- ❖ Micro-cromatógrafo de gases de la marca Agilent modelo 3000-A.



*Figura 8: Reactor autoclave para la despolimerización de la lignina*

En los experimentos realizados, se utilizaron siempre 100 g de lejía negra al 14% peso (obtenida mediante dilución de la lejía obtenida al 15,22 % de sólidos). Junto con la lejía negra se introdujeron 100 g de disolvente, que consistía en una mezcla de ácido fórmico y etanol en diferentes proporciones, dependiendo

del experimento. De esta forma, la concentración de lignina en la mezcla final sería siempre de un 7% en peso. Más detalles sobre la elección del disolvente y los experimentos realizados se pueden encontrar en el Apartado 3.3 y Anexo II.2.

Una vez introducidos los 200 g de mezcla en el interior del reactor, se cerró y se programaron las condiciones de trabajo, tiempo de reacción (1, 2 ó 3 horas) y temperatura (250, 287,5 ó 325 °C).

Cuando finalizó la reacción se dejó enfriar el reactor durante aproximadamente 2 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez el reactor estuviese a temperatura ambiente, se observaba una presión residual debida a los gases formados. Estos se recogieron en una bolsa tedlar y se analizaron en un cromatógrafo de gases (Micro-GC) marca Agilent, modelo 3000-A. Este equipo tiene dos canales de análisis independientes con un inyector común, dos columnas capilares (un tipo tamiz molecular y otra Plot U) y dos detectores de conductividad térmica (TCD). El gas portador de ambas columnas es helio. Los gases que se pueden analizar en este equipo son:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2O$  y  $N_2$ .

A continuación, se abrió el reactor y se recogieron dos tipos de productos diferentes, denominados en este trabajo de fin de grado producto A y producto B. El producto A es la solución obtenida al volcar directamente el contenido del reactor en un vaso de precipitados. El producto B corresponde al líquido que se obtiene al lavar las paredes del reactor y el agitador con una mezcla de etanol y agua al 50% en peso y que contiene el sólido que no se ha podido recoger con el producto A.

Una vez recuperados el producto A y el producto B, se filtraron a vacío cada uno de ellos por separado. El sólido filtrado del producto A se lavó sólo con agua para evitar la contaminación del producto final con etanol. El sólido presente en el producto B se lavó con una mezcla al 50% de etanol y agua. Los sólidos retenidos por el papel de filtro se secaron en un horno a 100°C durante un día. El peso final de sólido recuperado corresponde al peso de los sólidos insolubles.

Posteriormente, se determinó el contenido de sólidos solubles en ambos productos, A y B. Se depositó una cantidad pequeña de líquido en un crisol y se secó en un horno a 40°C durante un día. Conociendo el peso del crisol vacío, el peso del líquido, y el peso tras el secado se calcula el porcentaje de sólidos solubles tras filtrar de igual forma que en la Ecuación 1.

Se estudiará el posible uso como aditivo antioxidante de biodiésel de los productos A y B, una vez filtrados. Se han evaluado todas las cantidades de líquido y sólido recuperadas con el fin de realizar un balance de materia.

### 3.3 Diseño de experimentos

En este apartado se van a describir las condiciones de operación elegidas para los experimentos de despolimerización de la lejía negra.

Se estudió el efecto de la relación en peso de disolventes ácido fórmico/etanol (0-1), la temperatura (250-325 °C) y el tiempo de reacción (1-3 horas) y sus posibles interacciones en las características de los aditivos antioxidantes para el biodiésel obtenido. Para ello se planteó un diseño de experimentos factorial a dos niveles y tres factores ( $2^3$ ) con tres repeticiones en el punto central (relación ácido fórmico/etanol = 0.5, temperatura = 287.5 °C, tiempo = 2 h), que permitieran evaluar el error experimental y la curvatura en los factores respuesta. Los experimentos realizados se muestran en la Tabla 1. La concentración de lejía negra se mantuvo constante en todos los experimentos, con un valor del 7% en la disolución final. Los motivos para la elección de los valores de las condiciones de operación se describen en el Anexo II.2.

Tabla 1: condiciones de los experimentos para la producción de aditivos antioxidantes a partir de lejía negra

Nº exp.	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación ác.Fórmico/Etanol
1	250	1	0
2	250	3	0
3	325	1	0
4	325	3	0
5	250	1	1
6	250	3	1
7	325	1	1
8	325	3	1
9	287,5	2	0,5
10	287,5	2	0,5
11	287,5	2	0,5

Con el fin de prevenir la aparición de sesgos en los resultados de los experimentos, estos se han realizado de forma aleatoria, siendo el orden resultante el siguiente: 1, 3, 4, 9, 2, 6, 8, 10, 7, 11 y 5.

Como se ha comentado, toda la lejía negra utilizada procede de un mismo lote preparado del mismo modo. De esta forma todos los experimentos se realizan bajo condiciones experimentales lo más similares posibles para evitar sesgos de origen desconocido.

También se llevaron a cabo dos experimentos adicionales. En el primero de ellos, se utilizó una relación ácido fórmico/etanol igual a 0 y una temperatura de reacción de 325 °C. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se inició el enfriamiento del reactor inmediatamente, lo que corresponde a un tiempo de reacción de 0 h. Uno de los objetivos de este experimento era comprobar el efecto del tiempo de reacción en la mejora en la estabilidad a la oxidación conseguida por el aditivo en el biodiésel de aceite de girasol,

comparándolo con los experimentos 3 y 4. Por otro lado, ayudó a determinar cuál de los dos productos, A o B, servirán como aditivos. Este experimento se denominará experimento inicial (E0)

En el segundo experimento adicional no se introdujo lejía negra en el reactor y fue sustituida por agua destilada. Se usó una relación ácido fórmico/etanol de 1 y una temperatura de 325 °C. El objetivo en este caso era comprobar si las altas presiones obtenidas en el reactor en presencia de ácido fórmico eran debidas a la descomposición del propio ácido fórmico o a la formación de gases durante la despolimerización de la lignina. Debido a un aumento excesivo de la presión que podría dar lugar a problemas de seguridad, el experimento se interrumpió antes de 1 h.

### 3.4 Preparación del biodiésel aditivado

En este apartado se va a describir el procedimiento seguido para aditar el biodiésel y prepararlo para los análisis descritos en el Apartado 3.5. El biodiésel usado para comprobar el efecto del producto A o B se realizó con anterioridad al presente TFG. Para su producción se parte de aceite de girasol con una acidez inferior al 0,5% en peso y se lleva a cabo la reacción de transesterificación con un exceso de metanol. El procedimiento para la producción de biodiésel viene descrito en el Anexo II.3.

En primer lugar, se pesaron unos 50 g de producto líquido A o B, después del filtrado, y se secaron casi completamente en un rotavapor a 60 °C y 0,1 bar de presión durante aproximadamente una hora y media. Para evitar que el líquido entrase en ebullición de forma muy rápida y pasase al matraz receptor, primero se estableció una consigna de 40 °C, y se dejó a esta temperatura hasta que el líquido dejó de hervir. Entonces se subió la temperatura lentamente hasta 60 °C.

Una vez eliminado el disolvente casi completamente, se le adicionó la cantidad de biodiésel correspondiente, calculada con la Ecuación 2, y se mantuvo unos 15 minutos en el rotavapor a 60°C y 0,1 bar de presión. La norma UNE-EN 14214:2013 [5] especifica que el contenido de esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) debe ser al menos de un 96,7 %. En el presente TFG se adicionó un 3% de producto A o B (filtrado) como posible aditivo, para respetar dicha norma.

$$\text{masa}_{\text{biodiésel}} = \frac{97}{3} \text{masa}_{\text{A ó B}} \cdot \%_{\text{sólidos}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

El producto A o B (filtrado) y el biodiésel se mezclaron con agitación y sin calentamiento durante unos 40 minutos. En caso de que dichos productos se quedasen adheridos a las paredes del matraz, se introducía en un baño de ultrasonidos. La mezcla final se centrifugó durante 15 minutos a 4000 rpm para eliminar cualquier resto que no se hubiera disuelto en el biodiésel. Es importante señalar que parte de los compuestos presentes en los productos líquidos de la despolimerización no eran solubles en el biodiésel y fueron separados en la centrifuga. Por este motivo, la concentración final de aditivo (producto A o B

filtrado) en el biodiésel era inferior al 3% inicial, aunque no se pudo cuantificar de forma exacta. Finalmente se comprobó que la cantidad de agua contenida en el biodiésel aditivado estuviese por debajo del límite de 500 ppm, establecido en la norma UNE-EN 14214:2013 [5], con un valorador coulombimétrico Karl-fischer Mettler-Toledo C20. Si el contenido de agua estaba por encima de este valor y no cumplía la norma (en ningún caso se cumplió a la primera), se volvía a poner en el rotavapor para eliminar el agua sobrante durante unos 40 minutos a 60°C. Tras este tiempo, se comprobó de nuevo la cantidad de agua. El proceso se repitió hasta que el valor obtenido estuvo en el rango establecido en la norma.

### 3.5 Análisis realizados al biodiésel

Al biodiésel de aceite de girasol antes y después de ser aditivado se le realizaron los siguientes análisis:

- ❖ Estabilidad a la oxidación (OXY), con el equipo Oxidation Stability Tester PetroOXY.
- ❖ Punto de obstrucción de filtros frío (POFF), con un instrumento automático FPP 5GS, modelo V22101.
- ❖ Viscosidad cinemática, con un viscosímetro capilar cinemático de vidrio de la marca Cannon-Fenske (T-845).
- ❖ Contenido de agua (en ppm), con el equipo valorador coulombimétrico Karl-Fischer, Mettler-Toledo modelo C20.

Los métodos y equipos utilizados se describen en detalle en el Anexo II.4 de este trabajo.



## 4 Resultados

### 4.1 Características de los productos de la despolimerización

Después del tratamiento de despolimerización de la lejía negra en el reactor a presión, se forman tres fases diferenciadas: líquido, sólido y gas.

El líquido representa la mayor proporción de producto en el reactor. Como se ha comentado, durante los experimentos se obtuvieron dos fracciones distintas: producto A y producto B. El porcentaje de sólidos solubles e insolubles de ambos productos se muestran en el Anexo III.1.1.

A continuación, se muestra la Tabla 2 con los rendimientos a producto A, a sólidos solubles e insolubles totales (considerando los sólidos contenidos tanto en A como en B), a gases y el cierre de balance de materia.

Tabla 2: Rendimientos y cierre del balance de materia

Nº exp.	Rto. a producto A	Rto a sól. solubles	Rto a sól. Insolubles	Rto a gases	Cierre de balance materia
1	93,97%	6,05%	0,29%	0,29%	94,64%
2	95,10%	6,45%	0,40%	0,38%	95,69%
3	94,23%	10,54%	0,63%	0,42%	94,73%
4	93,69%	8,48%	0,49%	0,25%	94,14%
5	81,02%	5,55%	0,57%	12,78%	94,06%
6	79,32%	5,17%	0,78%	14,86%	94,29%
7	74,77%	4,75%	0,70%	18,32%	93,26%
8	66,63%	4,11%	0,89%	22,33%	89,24%
9	83,95%	5,31%	0,66%	7,26%	91,31%
10	85,29%	5,27%	0,39%	9,15%	94,53%
11	83,47%	5,69%	0,37%	11,34%	95,16%

Los rendimientos a cada una de las fases,  $i$ , se calculan dividiendo la masa de cada uno de los productos por la masa de disolución inicial mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_i = \frac{m_i}{m_{entra}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

El porcentaje de cierre del balance de materia se ha calculado dividiendo la masa de los productos procedentes del reactor, es decir, el producto A, los sólidos recuperados en B y el producto gaseoso, por la masa inicial de disolución alimentada al reactor, usando la siguiente ecuación:

$$BM = \frac{\text{Masa Prod. A} + \text{Sólido recuperado en el lavado (B)} + \text{Masa fase gas}}{\text{Masa inicial}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Se observa que, en todos los casos, excepto en el experimento 8, el cierre de balance de materia es superior al 90%. Esto implica que durante la operación se pierde menos de un 10% de la materia alimentada al reactor. Se trata de un error experimental dentro de márgenes aceptables, considerando que se trabaja con disolventes volátiles como el etanol y parte del líquido formado puede quedarse en el reactor o en el equipo de filtración y no se contabiliza.

Con objeto de conocer la influencia de las condiciones de operación (temperatura, tiempo de reacción y relación ácido fórmico/etanol) y sus posibles interacciones sobre los diferentes rendimientos, se realizó un análisis (ANOVA) con un nivel de confianza del 95% utilizando el software Design Expert. Los resultados se muestran con detalle en el Anexo III.1.2.

Puede observarse en la Tabla 2, que el rendimiento al producto A es muy elevado, superior en todos los casos al 74%. Se deduce, por tanto, que la mayor parte del material introducido en el reactor se recupera en forma de producto A. En los casos donde el ratio ácido fórmico/etanol es 1 (Figura 19, Anexo III.1.2), el rendimiento al producto A disminuye considerablemente debido a una mayor formación de gases. El aumento de temperatura también disminuye el rendimiento a A, aunque en menor medida.

Los sólidos obtenidos en el reactor se clasifican en solubles e insolubles. El rendimiento a sólidos solubles varía entre un 5% y un 11,2%, mientras que el rendimiento a sólidos insolubles no supera el 1%. Los sólidos solubles pueden incluir compuestos que podrían mejorar la estabilidad a la oxidación del biodiésel, mientras que los sólidos insolubles son considerados residuos. Un rendimiento a sólidos solubles mayor es considerado, en principio, un resultado favorable.

Según el análisis ANOVA que se muestra el Anexo III.1.2 (Figura 20) de este proyecto, la formación de sólidos solubles depende de todas las variables estudiadas (tiempo de reacción, temperatura y ratio ácido fórmico/etanol) y sus interacciones. El ratio ácido fórmico/etanol y su interacción con la temperatura son los factores con mayor efecto en la concentración final de sólidos solubles. Los sólidos insolubles se recuperan por filtrado del producto A y la disolución de lavado (producto B). El análisis ANOVA (Anexo III.1.2, Figura 21), demostró que sólo el ratio ácido fórmico/etanol ejercía un efecto significativo desde el punto de vista estadístico sobre la formación de sólidos insolubles. La presencia de ácido fórmico favorecía la formación de dichos sólidos insolubles. Este resultado contrasta con los resultados presentados por otros autores [30] [26]. Según la literatura, el uso de ácido fórmico evita la re-polimerización de la lignina, disminuyendo la formación de residuos carbonosos. Puesto que el rendimiento a sólidos insolubles es siempre menor del 1%, una recuperación más o menos eficiente del sólido podría alterar significativamente el valor del rendimiento. Por ello, la tendencia no es totalmente clara.

De los datos mostrados en la Tabla 2, se puede concluir que la presencia de ácido fórmico (ratio ácido fórmico/etanol mayor) aumenta significativamente a la formación de gases. Cuando el ratio ácido fórmico/etanol es igual a 0, el rendimiento a gases es muy bajo y no supera el 0.5%. Sin embargo, con un

ratio ácido fórmico/etanol igual a 1, se alcanzan valores del 22.3%. En presencia de ácido fórmico, se observa también un efecto positivo de la temperatura. Al aumentar la temperatura, aumenta la formación de gases.

En la Tabla 3 se muestra la composición de los gases obtenidos en cada uno de los experimentos, además de la composición del experimento adicional denominado blanco fórmico (BF). En la última columna, se muestra la presión residual en el reactor cuando este se enfriaba a temperatura ambiente después del experimento, debida a la formación de gases incondensables durante el proceso.

En el experimento 8, se pudo observar en el cromatógrafo la señal del  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, debido a que la concentración era muy elevada, muy por encima del valor de calibración, el cromatógrafo fue incapaz de evaluar su porcentaje.

Es importante señalar, que en muchos de los experimentos aparecía el pico correspondiente al oxígeno, pero al no estar calibrado, no se puede conocer su concentración. Por esa razón todos los análisis realizados por el cromatógrafo sólo pueden considerarse semicuantitativos y, tanto los porcentajes como como el peso molecular medio obtenido a partir de ellos, son una estimación.

Para estimar el porcentaje de gases producidos en la reacción, se tomó el porcentaje dado por el cromatógrafo de cada uno de los compuestos, a excepción del  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , y se normalizó a 100.

Tabla 3: Composición de la fase gas y presión residual en el reactor después del experimento

Nº de exp.	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	P <sub>final</sub> (bar)
1	6,73%	3,46%	15,99%	72,07%	1,33%	0,19%	0,24%	0,4
2	2,79%	1,19%	12,43%	83,16%	0,29%	0,08%	0,06%	0,7
3	43,17%	4,44%	2,01%	46,94%	2,80%	0,64%	0,01%	2,2
4	85,08%	0,24%	0,00%	11,91%	1,03%	0,24%	0,00%	5,2
5	17,85%	0,00%	21,52%	60,62%	0,02%	0,00%	0,00%	64
6	14,09%	0,04%	22,68%	62,90%	0,20%	0,04%	0,00%	70,6
7	13,92%	0,01%	6,65%	79,36%	0,06%	0,01%	0,00%	81
8	-	-	-	-	-	-	-	84,3
9	27,01%	0,05%	39,81%	32,88%	0,23%	0,05%	0,00%	45,8
10	17,41%	0,02%	28,32%	53,99%	0,09%	0,02%	0,00%	47,1
11	12,33%	0,01%	10,45%	77,16%	0,06%	0,01%	0,00%	50,7
BF	10,71%	0,00%	4,40%	84,84%	0,05%	0,00%	0,00%	-

Como se explicó en el apartado 3.3, se realizó un experimento adicional, denominado blanco fórmico (BF), a una temperatura de 325 °C y un ratio ácido fórmico/etanol igual a 1. No se utilizó lejía negra, sino que fue sustituida por agua. El objetivo era determinar si la mayor formación de gases en presencia de ácido fórmico es debida a la descomposición de este gas o a la reacción con la lejía negra, así como conocer la composición de los gases formados.

Como se ha visto en los resultados mostrados en la Tabla 2, la presencia de ácido fórmico aumenta el rendimiento a gases considerablemente. Esto puede deberse a la descomposición del ácido fórmico. Como se ha explicado en el Apartado 2.3.3, el ácido fórmico puede descomponerse siguiendo dos rutas principales: la deshidratación (Reacción 1) y la deshidrogenación (Reacción 2). Como casi el 50% del medio de reacción es agua, el equilibrio de la reacción de deshidratación se ve desplazado hacia la formación de ácido fórmico. Además, en el experimento blanco fórmico (BF) se puede observar que la cantidad de CO formada es muy inferior a la de CO<sub>2</sub>, por lo que se confirma que la principal ruta de descomposición del ácido fórmico es la deshidrogenación.

Los gases formados en los experimentos con un ratio ácido fórmico/etanol igual a 1 están compuestos principalmente por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CO. El CO puede obtenerse por la deshidratación del ácido fórmico o la descomposición de la lignina. En la reacción de deshidrogenación se desprenden los mismos moles de CO<sub>2</sub> que de H<sub>2</sub>. Sin embargo, la cantidad de H<sub>2</sub> obtenida es mucho menor que la de CO<sub>2</sub> (Tabla 3). Esto es

debido a que el hidrógeno reacciona con los enlaces de la lignina evitando la re-polimerización, objetivo fundamental de la adición del ácido fórmico.

En la Figura 9 se ha representado la presión en el reactor en función del tiempo de reacción durante el experimento denominado BF y en los experimentos 7 y 8 de la Tabla 1, en los que se utilizó el mismo ratio fórmico/etanol y la misma temperatura de reacción.

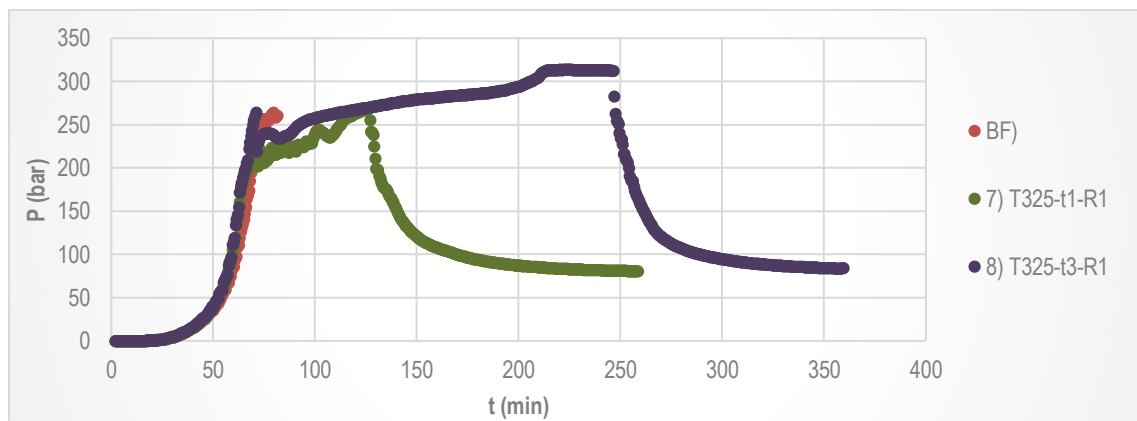


Figura 9: Variación de la presión con el tiempo de reacción para los experimentos 7, 8 y el blanco con fórmico

La evolución de la presión con el tiempo sigue una tendencia similar en los tres experimentos, tanto con lejía negra como sin ella, lo que parece confirmar que las altas presiones detectadas en presencia de ácido fórmico son debidas a su descomposición a esa temperatura y no a la descomposición de la lignina.

## 4.2 Características del biodiésel aditivado

### 4.2.1 Estabilidad a la oxidación

En principio, tanto el producto A como el B, una vez filtrados para eliminar los sólidos insolubles, podrían ser potencialmente utilizados como aditivos antioxidantes para biodiésel. Por este motivo, se realizó en primer lugar una prueba para comprobar si ambos tenían un efecto positivo en la estabilidad a la oxidación de un biodiésel preparado a partir de aceite de girasol. En este ensayo se utilizaron los productos A y B filtrados obtenidos durante el experimento a tiempo de reacción cero (Experimento Inicial), explicado en el apartado 3.3 de esta memoria.

Se prepararon los aditivos y se dopó el biodiésel tal y como se describe en el apartado de Materiales y métodos y se midió la estabilidad a la oxidación de cada una de las muestras pro duplicado en un equipo Oxidation Stability Tester PetroOxy, descrito en el Anexo II.3.1. En el mismo día se midió la estabilidad a la oxidación del biodiésel puro sin aditivar que se utilizó en la preparación, denominada  $OXY_{\text{blanco}}$ , y la del biodiésel aditivado, denominada  $OXY_{\text{muestra}}$ . Como la estabilidad a la oxidación del biodiésel dopado puede alcanzar valores de estabilidad a la oxidación diferentes debido a pequeñas variaciones en el biodiésel original, para comparar los resultados obtenidos con los diferentes aditivos preparados se calculó el porcentaje de mejora mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Mejora en la estabilidad a la oxidación} = \frac{OXY_{\text{muestra}} - OXY_{\text{blanco}}}{OXY_{\text{blanco}}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 5})$$

La Tabla 4 muestra los resultados de estabilidad a la oxidación del biodiésel aditivado con el producto A y el producto B del experimento inicial, así como la del biodiésel puro.

Tabla 4: Estabilidad a la oxidación del barrido

	$OXY_{\text{blanco}}$ (min)	$OXY_{\text{muestra}}$ (min)	Mejora %
<b>Producto A</b>	12,20	$31,22 \pm 0,23$	$155,86 \pm 1,91\%$
<b>Producto B</b>	12,20	$13,24 \pm 0,30$	$8,52 \pm 2,43\%$

La mejora obtenida en la estabilidad a la oxidación con el producto A fue mucho mayor que con el líquido de lavado o producto B. Además, en todos los casos la concentración de sólidos solubles en A es también muy superior. Por tanto, en el resto de experimentos sólo se utilizó como aditivo el producto A.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de estabilidad a la oxidación del biodiésel aditivado y sin aditivar del resto de experimentos.

Tabla 5: Estabilidad a la oxidación del biodiésel sin y con aditivo junto con el porcentaje de mejora

Nº exp.	OXY <sub>blanco</sub> (min)	OXY <sub>muestra</sub> (min)	% Mejora
1	16,60	15,86 ± 0,07	-4,46 ± 0,43%
2	12,53	17,58 ± 0,18	40,30 ± 1,47%
3	16,60	41,33 ± 0,24	148,98 ± 1,45%
4	10,93	28,12 ± 0,23	157,27 ± 2,07%
5	14,66	17,99 ± 0,48	22,71 ± 3,28%
6	14,66	19,57 ± 0,37	33,49 ± 2,51%
7	11,96	59,21 ± 0,32	395,03 ± 2,66%
8	11,90	47,05 ± 0,30	295,34 ± 2,56%
9	12,53	55,74 ± 0,04	344,81 ± 0,28%
10	11,05	51,40 ± 0,37	365,11 ± 3,39%
11	11,90	44,10 ± 0,80	270,55 ± 6,71%

El objetivo principal de este trabajo era conseguir un aditivo que permitiera aumentar la estabilidad a la oxidación del biodiésel derivado de aceite de girasol hasta los límites establecidos en la norma UNE-EN 14214:2013 [5]. Según dicha norma, la estabilidad a la oxidación a 110°C debe ser mayor a 8 h, determinada usando el método Rancimat. En el presente trabajo, este análisis se ha realizado con el equipo Oxidation Stability Tester PetroOXY, cuyas principales ventajas son un tiempo de análisis inferior y una menor dispersión de los resultados. En un trabajo previo del GPT [32], se estableció una relación lineal entre los valores de estabilidad a la oxidación obtenidos por ambos métodos.

$$\text{Rancimat (min)} = (31,89 - 20,63 \cdot f) \cdot \text{PetroOXY(min)} + (-214,65 + 319,68 \cdot f) \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde  $f$  es igual a 0 si no se ha utilizado ningún aditivo e igual a 1 si el biodiésel ha sido aditivado.

Para que la estabilidad a la oxidación se encuentre por encima del límite establecido en la norma UNE-EN 14214:2013 [5] (8 h mediante el método Rancimat), el valor obtenido en el equipo PetroOXY debe ser superior a 33,30 min, calculado a partir de la Ecuación 6. En el trabajo de Botella y cols. [32], se determinó también que este valor se modifica si se desea asegurar el cumplimiento de la norma con un intervalo de confianza del 95%, debiendo ser el valor de estabilidad a la oxidación obtenido con el método PetroOXY superior a 46,6 min cuando se añade aditivo a la muestra. Como se puede observar el biodiésel preparado tiene una estabilidad a la oxidación, según el equipo PetroOXY, que oscila entre 10,93 y 16,60, muy por debajo de dicho valor. Por este motivo, es necesario utilizar aditivos que mejoren esta propiedad. En la Figura 10 se muestra la estabilidad a la oxidación del biodiésel antes y después de ser aditivado con los productos obtenidos en cada uno de los 11 experimentos realizados. Se ha señalado con una línea verde el tiempo de estabilidad a la oxidación mínimo requerido por la norma calculado con la Ecuación 6, y con

una línea morada el tiempo necesario para que se cumpla la norma considerando un nivel de confianza del 95%.

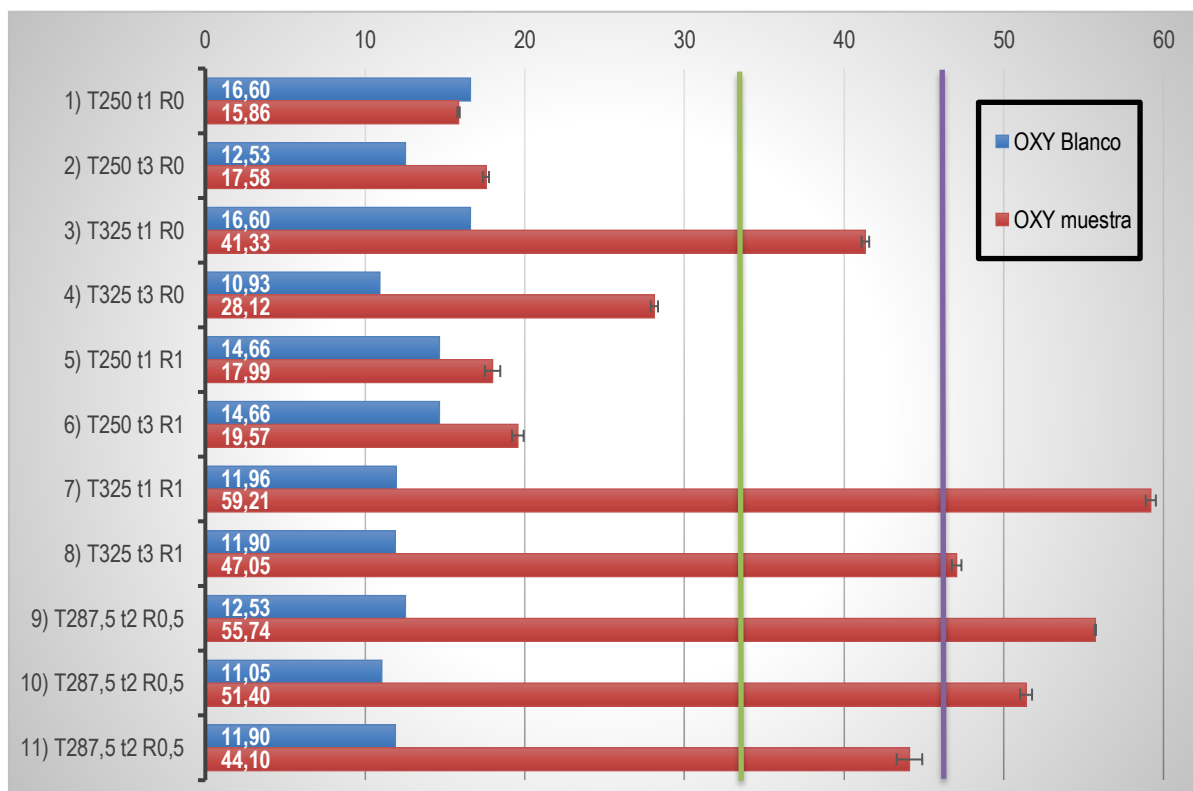


Figura 10: Estabilidad a la oxidación del biodiésel de aceite de girasol sin aditivar y aditivado.

Puede verse en la Figura 10 como el aditivo obtenido en los experimentos 3, 7, 8, 9, 10 y 11 consigue aumentar el valor de la estabilidad a la oxidación por encima de los 33,30 minutos. Si se considera el intervalo de confianza del 95%, se llegaría a superar el límite establecido en la norma UNE-EN 14214:2013 [5] en los experimentos 7, 8, 9 y 10. Cabe destacar que, en todos los casos, excepto en el experimento 1, se observa un aumento de la estabilidad a la oxidación después de la adición del aditivo. El aditivo obtenido en el experimento 3 aumenta la estabilidad a la oxidación del biodiésel por encima del límite de la norma, mientras que el aditivo del experimento 4 no lo hace (calculado con la Ecuación 6) a pesar de que el porcentaje de mejora es mayor en este último. Esto es debido a que el biodiésel de partida en el caso 4 presentaba una estabilidad a la oxidación muy baja.

Para conocer la influencia de los parámetros de operación (temperatura, tiempo de reacción y relación ácido fórmico/etanol) y sus interacciones sobre la estabilidad a la oxidación, se realizó un análisis (ANOVA) con un nivel de confianza del 95% utilizando el software Design Expert.

Mediante el análisis ANOVA se ha determinado que la temperatura y el ratio ácido fórmico/etanol son los factores que influyen significativamente en el valor final de la estabilidad a la oxidación, además de su



interacción. El tiempo de reacción, por su parte, no afecta desde un punto de vista estadístico a la misma. La mejora en la estabilidad a la oxidación aumenta al incrementar la temperatura y el ratio ácido fórmico/etanol. Como puede verse en la Figura 11, a baja temperatura (250 °C), el ratio ácido fórmico/etanol no afecta al porcentaje de mejora, obteniéndose prácticamente el mismo valor con y sin ácido fórmico en la mezcla inicial. Sin embargo, a temperaturas elevadas (325 °C), se observa una clara diferencia en el porcentaje de mejora de la estabilidad a la oxidación trabajando con distintos ratios ácido fórmico/etanol, siendo mayor cuando R es igual a 1. Del análisis estadístico se ha obtenido el siguiente modelo en parámetros codificados:

$$\% \text{Mejora de la estabilidad a la oxidación} = +136,08 + 113,07 \cdot T - 50,56 \cdot R + 45,47 \cdot T \cdot R \quad (\text{Ecuación 7})$$

Debido al efecto de curvatura detectado, esta ecuación no sería adecuada para predecir los valores de porcentaje de mejora, pero permite tener una idea de cuáles son los factores más influyentes. A pesar de que el modelo lineal no sería válido, el coeficiente de regresión posee un valor de 0.9267. Se puede observar como dos de los puntos intermedios, correspondientes a los experimentos 9 y 10, tienen valores de mejora de la estabilidad a la oxidación muy similares. Sin embargo, en el caso del experimento 11, dicho valor se desvía, obteniéndose un coeficiente de variación en el punto central de 22,78 %.

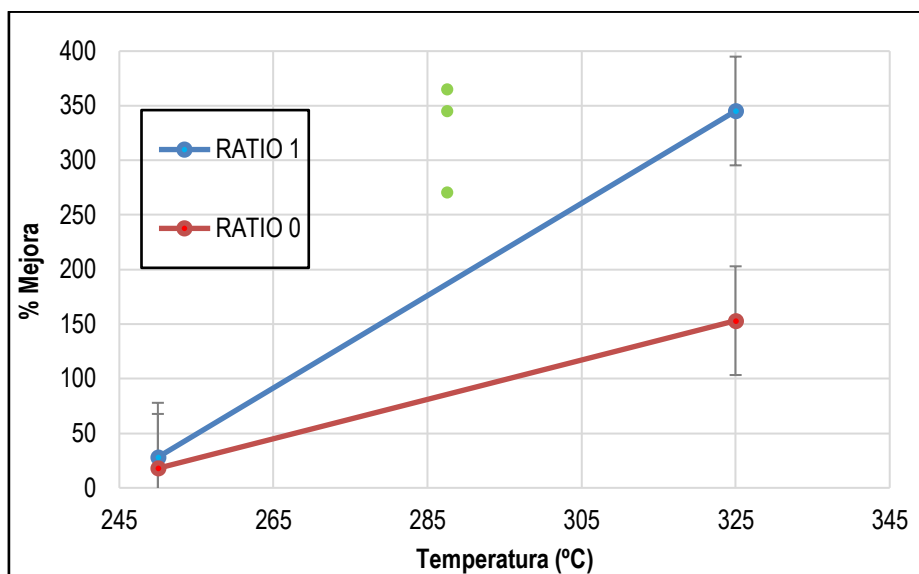


Figura 11: Mejora de la estabilidad a la oxidación vs temperatura para los diferentes ratios ácido fórmico/etanol.

Como se ha comentado, además de los experimentos mostrados en la Tabla 5, se llevó a cabo otro experimento utilizando un tiempo de reacción de 0 h, 325°C y un ratio ácido fórmico/etanol igual a 0, denominado experimento inicial, para determinar el efecto del tiempo de reacción. Los resultados obtenidos, presentados en la Tabla 6 se compararon con los de los experimentos 3 y 4, realizados a la misma temperatura y con el mismo ratio ácido fórmico/etanol a distintos tiempos.

Tabla 6: Comparación de la mejora de la estabilidad a la oxidación

Nº exp.	OXY Blanco	OXY Muestra	Mejora %
Exp. inicial	11,86	31,22 ± 0,18	149,12 ± 1,86
3	16,60	41,33 ± 0,24	148,98 ± 1,45
4	10,93	28,12 ± 0,23	157,27 ± 2,07

En los tres casos, la mejora en la estabilidad a la oxidación era muy similar, por lo que se demuestra la escasa influencia del tiempo de reacción en el resultado final, confirmando los resultados del análisis ANOVA plasmado en el modelo de la Ecuación 7.

En resumen, el tratamiento del biodiésel con aditivos obtenidos de la despolimerización de la lejía negra resulta muy efectivo para mejorar su estabilidad a la oxidación. La mejora de esta propiedad es mayor si en el proceso de despolimerización se usa ácido fórmico y se realiza a mayor temperatura, mientras que el tiempo de reacción no parece tener ninguna influencia.

#### 4.2.2 Punto de obstrucción de filtro frío (POFF)

Otra propiedad muy importante del biodiésel es el punto de obstrucción de filtro frío (POFF). Aunque la mejora del POFF no es el objetivo principal del presente trabajo, es necesario comprobar si la presencia de los aditivos afecta a otras propiedades del biodiésel.

El POFF del biodiésel aditivado con el producto A (filtrado) obtenido en cada uno de los experimentos de la Tabla 1 se muestra en la Tabla 7. Además, se midió el POFF del biodiésel sin aditivar, encontrándose un valor de -3 °C.

Tabla 7: POFF del biodiésel aditivado

Nº exp.	POFF
1	-8
2	-3
3	-6
4	-3
5	-3
6	-2,5
7	-2,5
8	-3
9	-3
10	-4
11	-3

Como se puede ver, todos los valores de POFF están próximos al del biodiésel sin aditivar, a excepción de los experimentos 1 y 3. Se puede observar que esta propiedad mejora significativamente al mezclar el

biodiésel con el producto A obtenido en estos experimentos. Ambos se realizaron a un tiempo de reacción bajo (1h) y en ausencia de ácido fórmico (R=0).

Para conocer la influencia de los parámetros de operación y sus posibles interacciones sobre el POFF del biodiésel aditivado, se realizó un análisis de varianza ANOVA de los resultados obtenidos. Las variables de operación de las que depende el POFF son el ratio ácido fórmico/etanol y el tiempo de reacción, así como la interacción de estos dos factores. Como se puede observar en la Figura 12, para un ratio ácido fórmico/etanol de 1 (R=1), el valor del POFF no está afectado por la temperatura. Sin embargo, para un ratio ácido fórmico/etanol de 0 (R=0), se aprecia que a menor temperatura de reacción, el POFF presenta un valor más bajo y, por lo tanto, es mejor en términos de uso del biodiésel. La ecuación del modelo obtenido en términos codificados es la siguiente:

$$\text{POFF} = -3,88 + t + 1,13 \cdot R - t \cdot R \quad (\text{Ecuación 8})$$

Este modelo no presenta curvatura y sigue una tendencia lineal, con un coeficiente de regresión de 0,8996. Respecto a las tres repeticiones en el punto intermedio, el valor del POFF para los experimentos 9 y 11 es el mismo, mientras que para el experimento 10 es un grado inferior, siendo el coeficiente de variación un 18,71%.

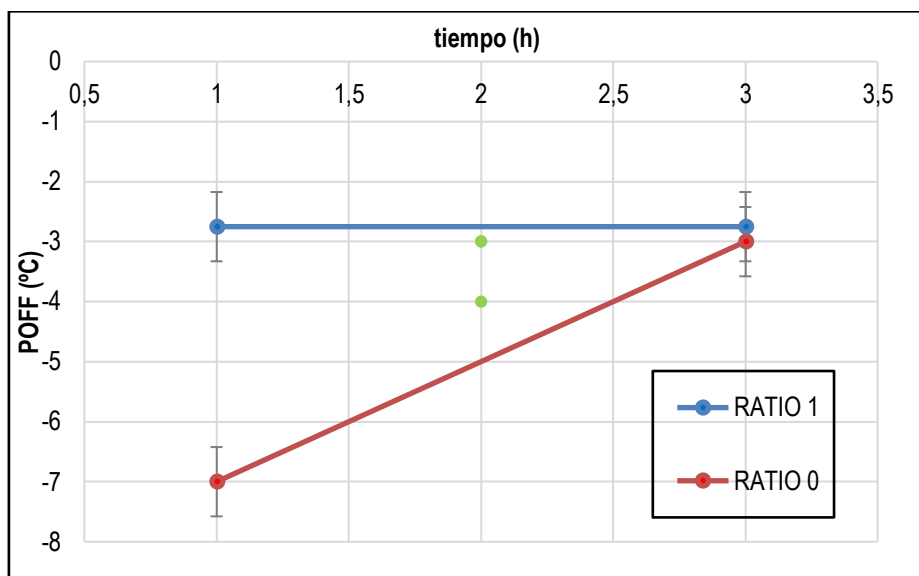


Figura 12: POFF vs. tiempo de reacción para diferentes ratios ácido fórmico/etanol

Resumiendo, el valor del POFF mejora a bajos tiempos de reacción cuando el ratio ácido fórmico/etanol es 0. Sin embargo, no se ve afectado por la temperatura cuando dicho ratio es 1.

### 4.2.3 Viscosidad

La viscosidad es otra propiedad importante del biodiésel que puede influir en el funcionamiento del motor. Según la norma UNE-EN 14214:2013 [5], este parámetro debe estar comprendido entre 3,5 y 5 mm<sup>2</sup>/s a 40°C. En la Tabla 8 se muestran los valores de viscosidad obtenidos. Como se puede observar, el valor de viscosidad se encuentra en el rango deseado en todos los biodiésel dopados preparados.

Tabla 8: Resultados del análisis de la viscosidad

Nº exp.	Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)
1	4,2525
2	4,2975
3	4,485
4	4,2225
5	4,2525
6	4,275
7	4,255
8	4,2825
9	4,3275
10	4,200
11	4,2825

Tras el análisis de varianza ANOVA se deduce que ninguno de los factores estudiados tiene un efecto significativo desde el punto de vista estadístico en el rango elegido. La viscosidad del biodiésel sin aditivar es 4,252 mm<sup>2</sup>/s. Este valor se encuentra dentro del rango de error de las medidas realizadas con el biodiésel aditivado  $4,2848 \pm 0,075$  mm<sup>2</sup>/s.

Las diferencias observadas pueden deberse a errores en el análisis (ya que como indica en el Anexo II.3.3, se cronometraba manualmente el tiempo que tardaba el fluido en pasar por un capilar), la dispersión del aparato y pequeñas diferencias en el biodiésel original.

La viscosidad apenas cambia respecto al biodiésel original ya que el aditivo representa sólo un 3% de la mezcla.

### 4.2.4 Cantidad de agua

Otro factor importante es la cantidad de agua contenida en el biodiésel ya que su presencia puede producir reacciones de emulsión. Según la norma UNE-EN 14214:2013 [5], no debe exceder las 500 ppm. Los resultados finales se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Resultado del análisis de la cantidad de agua

Nº exp.	Ppm de agua
1	496,4
2	463,0
3	412,0
4	267,1
5	362,0
6	368,6
7	355,9
8	147,6
9	445,2
10	464,7
11	135,2

## 5 Conclusiones

En el presente trabajo se prepararon distintos aditivos para mejorar la estabilidad a la oxidación de un biodiésel de aceite de girasol a partir del tratamiento a alta presión y temperatura de lejía negra (lignina). Se sometió a la lejía negra, obtenida mediante un proceso tipo soda a partir de paja de cebada, a distintas condiciones de operación: temperatura (250-325 °C), tiempo de reacción (1-3 h) y ratio másico ácido fórmico/etanol (0-1). El producto obtenido de la despolimerización se ha usado como aditivo para el biodiésel. Las principales conclusiones que se pueden extraer son:

- ❖ El tratamiento a alta presión y temperatura resulta efectivo para la despolimerización de la lignina.
- ❖ En presencia de ácido fórmico, aumenta considerablemente la presión en el reactor y, por tanto, el rendimiento a gases, que es mayor a altas temperaturas. Esto se debe a la descomposición del ácido fórmico, que cumple su función como donador de hidrógeno.
- ❖ En todos los casos, el mayor rendimiento es a producto líquido, siendo los sólidos solubles disueltos en él suficientes para aditivar el biodiésel y obtener excelentes resultados en la mayoría de los casos. El rendimiento a sólidos insolubles, en principio residuo, no supera el 1% por lo que el efecto de los disolventes etanol y ácido fórmico es eficiente.
- ❖ Los mayores valores de mejora de la estabilidad a la oxidación se obtienen con aditivos preparados a alta temperatura (325 °C) y un ratio ácido fórmico/etanol igual a 1. El tiempo de reacción no tiene influencia sobre las propiedades del aditivo respecto a la mejora de la estabilidad a la oxidación. El mejor resultado ha sido el experimento realizado a 325 °C, 1 hora de reacción y ratio ácido fórmico/etanol igual a 1, obteniendo una mejora de un 395% respecto al biodiésel original y superando ampliamente el límite exigido por la norma UNE-EN 14214.
- ❖ Los aditivos preparados a partir de lejía negra no afectan negativamente al valor del POFF sino que, en algunos casos, lo mejoran. Esta propiedad mejora al disminuir el tiempo de reacción y el ratio ácido fórmico/etanol. El experimento en el que se ha obtenido un mejor resultado, -8 °C, se realizó a 250°C, 1 h de reacción y un ratio ácido fórmico/etanol de 0. En este caso se consiguió una mejora del POFF, pero se produjo un empeoramiento de la estabilidad a la oxidación.
- ❖ La viscosidad no se ve afectada por ninguno de los factores estudiados. El valor está siempre dentro de los límites establecidos y apenas difiere del valor del biodiésel original.

## 6 Trabajos futuros

- ❖ Analizar los líquidos para determinar exactamente que compuestos son los responsables de las mejoras obtenidas.
- ❖ Completar el diseño de experimentos para dar una explicación a la excesiva curvatura hallada.
- ❖ Estudiar la estabilidad a la oxidación de las muestras preparadas para el presente trabajo a lo largo del tiempo.
- ❖ Realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras sólidas obtenidas de los experimentos.
- ❖ Con las mejores condiciones de temperatura, tiempo, temperatura y ratio ácido fórmico/etanol obtenidas en el presente trabajo (325 °C, 1h y 1), realizar un estudio en presencia de catalizadores como zeolitas o MOF.
- ❖ De igual forma, a partir de las mejores condiciones realizar un estudio con lignina obtenida en un proceso tipo Kraft.

## 7 Bibliografía

- [1] M. Kumar, P. Ghosh, K. Khosla y I. S. Thakur, «Biodiesel production from municipal secondary sludge,» *Bioresource Technology*, vol. 216, pp. 165-171, 2016.
- [2] «BioPlat,» Plataforma tecnológica española de biomasa, [En línea]. Available: <http://blog.bioplat.org/2015/09/25/nueva-directiva-ue-20151315-biocombustibles-iluc-y-renovables/>. [Último acceso: 18 7 2016].
- [3] «Consejo europeo,» [En línea]. Available: <http://www.consilium.europa.eu/es/press/press-releases/2015/04/28-preparing-transition-advanced-biofuels/>. [Último acceso: 18 7 2016].
- [4] «Biodisol,» [En línea]. Available: <http://www.biodisol.com/biodiesel-que-es-el-biodiesel-definicion-de-biodiesel-materias-primas-mas-comunes/la-produccion-de-biodiesel-materias-primas-procesos-calidad/>. [Último acceso: 20 6 2016].
- [5] AENOR, «Productos petrolímeros líquidos Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores biodiesel y equipos de calefacción Requisitos y métodos de ensayo,» Madrid, 2016.
- [6] Supriyono, H. Sulisty, M. F. Almeida y J. M. Dias, «Influence of synthetic antioxidants on the oxidation stability of biodiesel,» *Fuel Processing Technology*, vol. 132, pp. 133-138, 2015.
- [7] «Asociación de empresas de energía renovables,» [En línea]. Available: <http://www.appa.es/03biocarburantes/03preguntas.php>. [Último acceso: 20 6 2016].
- [8] «Miliarium (ingeniería civil y medio ambiente),» [En línea]. Available: <http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Biocombustibles/Biodiesel.asp>. [Último acceso: 20 6 2016].
- [9] F. Cardoño, L. J. Gallego y L. A. Rios, «Refinación de la fase glicerina del biodiesel de aceite de palma empleando ácidos minerales,» *Información tecnológica*, vol. 22, nº 6, pp. 15-24, 2011.
- [10] M. Franco, «Simulación del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales en condiciones súper-críticas,» Trabajo de Fin de Master en la Universidad politécnica de Cataluña, Febrero de 2013.
- [11] M. Asadi, J. F. Hooper y D. W. Lupton, «Biodiesel synthesis using integrated acid and base catalysis in continuous flow,» *Tetrahedron*, vol. 72, pp. 3729-3733, 2016.
- [12] «Eurostat,» [En línea]. Available: <http://www.ebb-eu.org/stats.php#>. [Último acceso: 22 6 2016].
- [13] APPA, «Energías renovables: balance por tecnología,» 2014. [En línea]. Available: [http://www.appa.es/descargas/BIOCARBURANTES\\_2014.pdf](http://www.appa.es/descargas/BIOCARBURANTES_2014.pdf). [Último acceso: 22 6 2016].



- [14] B. Álvarez, «La situación regulatoria en el campo de los biocarburantes,» 13 5 2015. [En línea]. Available: [http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS\\_BIOCARBURANTES\\_20150513.pdf](http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150513.pdf). [Último acceso: 26 6 2016].
- [15] J. M. García Camús y J. Á. García Laaborda, «Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol,» Informe de vigilancia tecnológica, Madrid, 2006.
- [16] M. J. Ramos, C. M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez y Á. Pérez, «Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties,» *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 261-268, 2009.
- [17] D. Lusilla Hombria, «Determinación del punto de enturbamiento y punto de congelación de muestras de biodiesel. Puesta en marcha y optimización del equipo instrumental necesario,» Trabajo de Fin de Grado en la Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, Junio de 2010.
- [18] G. Knothe y K. R. Steidley, «Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures,» *Fuel*, vol. 86, nº 16, pp. 2560-2567, 2017.
- [19] I. M. Rizwanul Farrah, H. H. Masjuk, M. A. Kalam, M. A. Hazrat y B. M. Masum, «Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 356-370, 2014.
- [20] P. Verna, M. Sharma y G. Dwivedi, «Investigation of Metals and Antioxidants on Stability,» *Materialstoday*, vol. 2, pp. 3196-3202, 2015.
- [21] G. Menegon Buosi, E. Tavares da Silva, K. Spacino, I. Ramazzoti Chanan, B. A. Denobi Ferreira y D. Borsato, «Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants,» *Fuel*, vol. 181, pp. 759-764, 2016.
- [22] M. Prasad Pandey y C. Soo kim, «Lignin Depolymerization and Conversión: A Review of Thermochemical Methods,» *Chemical Engineering and technology*, vol. 34, nº 1, pp. 29-41, 2011.
- [23] M. Kleinert y T. Barth, «Phenols from Lignin,» *Chemical Engineering and Technology*, vol. 31, nº 5, pp. 736-745, 2008.
- [24] Q. Yuan y F. Huang, «Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins,» *BioResources*, vol. 6, nº 3, pp. 2647-2662, 2011.
- [25] M. Honkanen, «Depolymerization of lignin: Significance of formic acid,» Trabajo de Fin de Grado en la universidad de Oulu, 2016.
- [26] X. Ouyang, X. Huang, Y. Zhu y X. Qiu, «Ethanol-Enhanced Liquefaction of Lignin with Formic Acid as an in Situ Hydrogen Donor,» *Energy Fuels*, vol. 29, pp. 5835-5840, 2015.
- [27] N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt y C. Xu, «Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents,» *Bioresource Technology*, vol. 190, pp. 416-419, 2015.
- [28] L. Fele Zilnik y A. Jazbinsek, «Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil,» *Separation and Purification Technology*, vol. 86, pp. 157-170, 2012.

- [29] M. Chávez-Sifontess y M. E. Domine, «Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, nº 4, pp. 15-46, 2013.
- [30] J. A. Onwudili y P. T. Williams, «Catalytic depolymerization of alkali lignin in subcritical water: influence of formic acid and Pd/C catalyst on the yields of liquid monomeric aromatic products,» *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 4740-4748, 2014.
- [31] J. Lora, «Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications,» *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, nº 10, pp. 225-241, 2008.
- [32] L. Botella, F. Bimbela, L. Martín, J. Arauzo y J. L. Sánchez, «Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability,» *Frontiers in Chemistry*, vol. 2, nº 43, pp. 1-9, 2014.
- [33] N. Mahmood, Y. Zhongshun, J. Schmidt y C. Chunbao, «Depolymerization of lignins and their applications for the preparation,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 317-329, 2016.
- [34] S. Betancourt, P. Gañan, A. Jiménez y L. J. Cruz, «Degradación térmica de fibras naturales procedentes de la calceta de plátano (estudio cinético),» *Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 1, pp. 215-219, 2009.
- [35] R. Beauchet, F. Monteil-Rivera y J. M. Lavoie, «Conversion of lignin to aromatic-based chemical (L-chemicals) and biofuels (L-fuels),» *Bioresource Technology*, nº 121, pp. 328-334, 2012.
- [36] T. Yoshikawa, T. Yagi, S. S. T. Fukunaga, Y. Nakasaka, T. Tago y T. Masuda, «Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking,» *Fuel Processing*, nº 108, pp. 69-75, 2013.
- [37] A. Bautista Casajús, «Obtención de aditivos para el biodiésel a partir del tratamiento termoquímico de líquido de pirólisis de biomasa,» Trabajo de Fin de Grado en la Universidad de Zaragoza, Junio de 2015.
- [38] P. Sacripanti Olalla, V. Rossi y M. Pisarello, «Optimización de la producción de biodiesel empleando dos etapas de reacción a partir de aceites crudos» Informe del departamento de ingeniería química de la Universidad Nacional del Litoral.

Obtención de aditivos antioxidantes para biodiésel a partir de lignina mediante su procesado a alta presión y temperatura en presencia de disolventes



Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
**Universidad Zaragoza**

## Anexo I Antecedentes

### I.1 Características del biodiésel

Las características que debe tener el biodiésel para su uso en motores diésel en la Unión Europea están recogidas en la norma UNE-EN 14214:2013 [5] y se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 10: Requisitos del biodiésel

Propiedad	Unidades	Límites	
		Mínimo	Máximo
Contenido en FAME	% (m/m)	96,5	-
Densidad a 15 °C	kg /m <sup>3</sup>	860	900
Viscosidad a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5
Punto de inflamación	°C	101	-
Numero de cetano	-	51	-
Corrosión de la lámina de cobre (3h a 50°C)	clasificación	clase1	
Estabilidad a la oxidación (a 110°C)	h	8	-
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5
Índice de yodo	g yodo/100 g	-	120
Ester de metilo de ácido linolénico	% (m/m)	-	12
Ésteres de metilo polinsaturados	% (m/m)	-	1
Contenido en metanol	% (m/m)	-	0,2
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,7
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-	0,2
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-	0,2
Glicerol libre	% (m/m)	-	0,02
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25
Contenido en agua	% (m/m)	-	500
Contaminación total	mg/Kg	-	24
Contenido en cenizas sulfatadas	mg/Kg	-	0,02
Contenido en azufre	% (m/m)	-	10
Metales del grupo I (Na+K)	mg/Kg	-	5
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/Kg	-	5
Contenido en fósforo	mg/Kg	-	4

Respecto a los valores del POFF la norma UNE-EN 14214:2013 [5] distingue dos casos: en primer lugar, requisitos del POFF en el caso de usar biodiésel al 100% como combustible de motores diésel y para equipos de calefacción y en segundo lugar requisitos como componente en mezclas en combustible biodiésel.

En el caso de usar biodiésel puro, a su vez se diferencia según el clima: clima templado donde los valores del POFF deben estar comprendidos entre 5 y -20 °C y clima frío donde los valores del POFF deben estar

entre -20 y -44°C. En el caso de usar el biodiésel como componente de un carburante los valores deben comprenderse entre 13 y -10 °C. El valor exacto del POFF vendrá determinado por el país donde se vaya a usar el biodiésel.

## I.2 Obtención y tipos de lejías negras

A continuación, se describen la obtención y tipos de lejía negra y, en consecuencia, de lignina, mencionados en el Apartado 2.3.2

El proceso de obtención de pasta al sulfito era el más utilizado hace 80 años. Este proceso consiste en digerir la madera a 140-170°C con una disolución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio o calcio. De esta forma se separa la lignina de los carbohidratos. Tras el proceso, alrededor del 4-8 % del azufre se incorpora a la molécula de lignina. Por eso, esta es soluble en agua en todo el rango de pH e insoluble en disolventes orgánicos. Asimismo, viene acompañado de diversos productos de la degradación (azúcares) y tiene un elevado peso molecular [31].

El proceso Kraft es la forma más frecuente de obtención de pasta de papel. Casi el 80% se obtiene de esta forma [33]. El proceso consiste en someter la materia prima (madera) a un calentamiento a 170 °C durante 2 horas en presencia de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio. La lejía negra obtenida contiene lignina y hemicelulosa. Para separar la lignina basta con bajar el pH de la lejía para que precipite. Esta lignina contiene entre un 1,5 y un 3 % de azufre. Además, tiene bajos niveles de contaminantes de azúcares y cenizas y un bajo peso molecular [31].

La desventaja de estos dos tipos de lignina es que contienen azufre. Por eso ha crecido el interés en otras fuentes de lignina tales como los procesos tipo soda o Organosolv.

El proceso Organosolv consiste en la separación de la celulosa, hemicelulosa y lignina mediante la utilización de disolventes orgánicos, normalmente alcoholes orgánicos de bajo peso molecular. El proceso se puede realizar en medio ácido o básico a una temperatura de 140-200°C. Debido a la novedad de este proceso, solo se realiza actualmente a escala de laboratorio [31].

El proceso tipo soda de obtención de lignina se ha usado de forma tradicional en fibras no madereras tales como paja de cereal. El proceso consiste en digerir la paja en una disolución acuosa de hidróxido de sodio. Como la paja contiene fibras con una estructura más accesible, la temperatura puede ser próxima a la de ebullición el agua (99°C). Es muy similar al tipo Kraft. La lignina tipo soda es insoluble en agua, tiene bajos niveles de azúcares y contaminantes y posee un bajo peso molecular [31].

Las principales ventajas del proceso tipo soda es que la lignina no contiene azufre, lo que proporciona ventajas en aplicaciones en las que la estabilidad térmica es importante y se evitan las emisiones sulfurosas



indeseadas. Además, es un proceso fácil de realizar en el laboratorio, ya que no son necesarias condiciones extremas. La desventaja de este método es que no extrae la lignina de las fibras madereras, sólo de la paja.

## Anexo II Materiales y métodos

### II.1 Producción del aditivo: Esquema del reactor

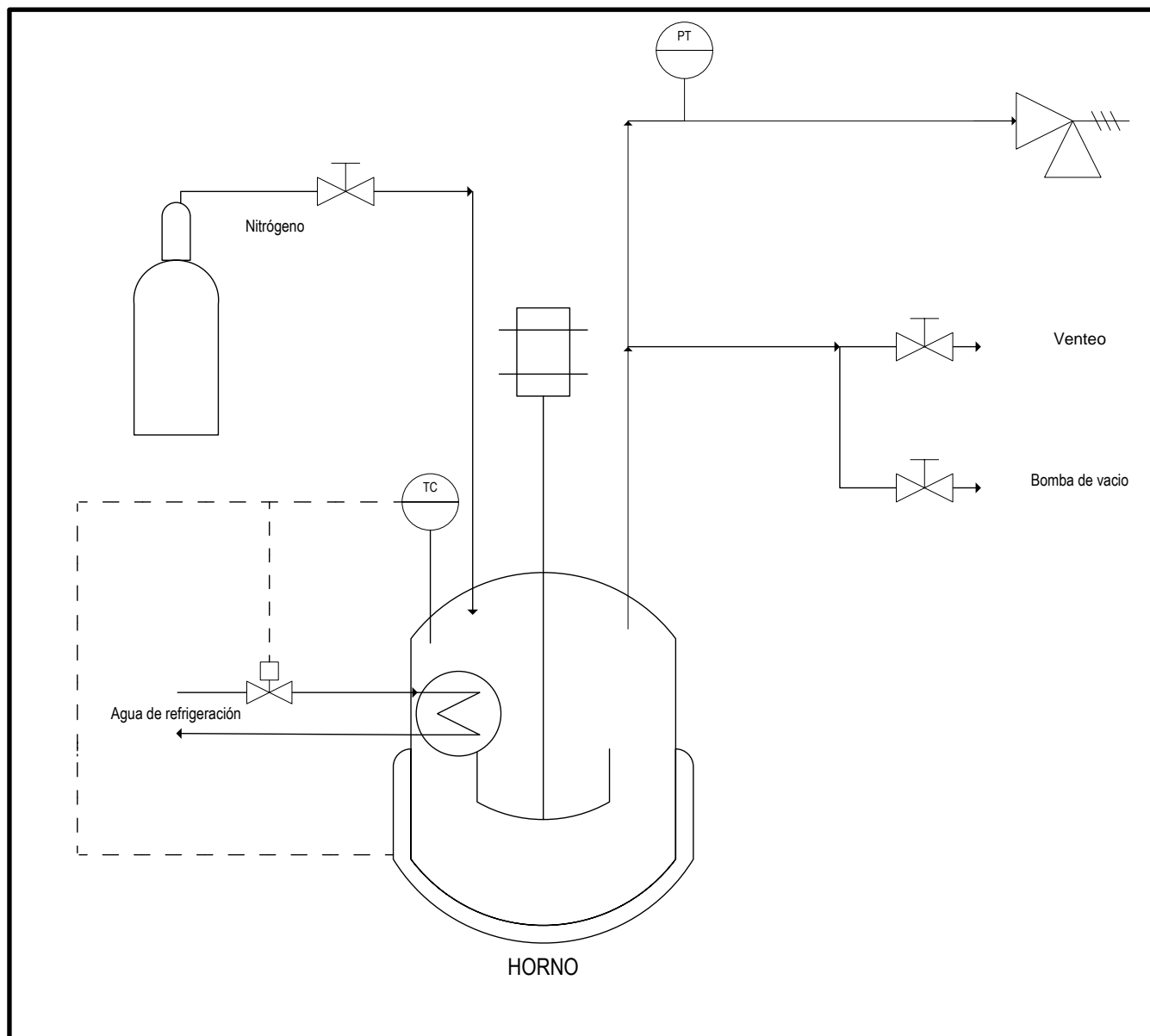


Figura 13: Esquema del sistema de reacción R3

## II.2 Diseño de experimentos: elección de las condiciones de operación

En este trabajo se deseaba estudiar el efecto de tres factores, relación ácido fórmico/etanol, temperatura y tiempo de reacción, sobre las propiedades (estabilidad a la oxidación, POFF y viscosidad) de un aditivo antioxidante para biodiésel. Para ello se planteó un diseño factorial a dos niveles y tres factores  $2^3$  con tres repeticiones el punto central. A cada uno de los factores considerados le corresponden 2 niveles (alto y bajo). De esta forma, se puede estudiar el comportamiento de las distintas propiedades en el espacio de diseño.

La elección del ácido fórmico como disolvente se debe a que es el ácido orgánico más simple, y actúa como donador de hidrógeno, evitando la re-polimerización de la lignina [26] [29] [30]. El etanol es capaz de disolver tanto la lignina como los fenoles, lo que facilita la reacción de despolimerización [26]. Honkanen [25] estudió la despolimerización de la lignina en presencia a ácido fórmico y etanol utilizando dos valores de ratio ácido fórmico/etanol: 0,44 y 0,91. Observó que el uso del ácido fórmico favorece esta reacción y es aplicable en la industria incluso a bajas temperaturas (250°C) sin necesidad de catalizador. En el presente TFG se quiere comprobar el efecto de la solvólisis (despolimerización en presencia de agua y etanol) y el efecto del ácido fórmico sobre el sistema. Por eso los valores elegidos del ratio ácido fórmico/etanol varían entre 0 y 1 (0.5 en el punto central).

La temperatura a la que se produce la degradación de la lignina está alrededor de 280 °C [34]. Honkanen [25] realizó experimentos de despolimerización de lignina entre 250 y 300 °C. A estas temperaturas consiguieron obtener monómeros (fenoles) de la lignina. Beauchet y cols. [35] llevaron a cabo la despolimerización de la lignina en presencia de metanol, ácido acético y ácido fórmico, a tres temperaturas diferentes: 270, 290 y 315 °C, obteniendo el mayor rendimiento a monómeros (fenoles) trabajando a la mayor temperatura. Takuya, y cols. [36] estudiaron la despolimerización de la lignina entre 200 y 350 °C. Estos autores observaron que el rendimiento a fenoles aumentaba entre 200 y 300 °C y disminuía de 300 a 350 °C. Como en la literatura se han conseguido buenos rendimientos a fenoles trabajando a temperaturas por debajo de la temperatura de la descomposición de la lignina, se eligió como temperatura inferior en este estudio 250 °C. Otros autores observaron que los rendimientos a fenoles eran mayores cuando se aumentaba la temperatura, por lo que se eligieron 325 °C como la temperatura superior del estudio. Estas temperaturas se encuentran muy por debajo del límite del reactor (500 °C), permitiendo trabajar con seguridad durante los experimentos.

El tiempo de reacción representa el tiempo al que va estar sometida la lignina a temperatura y presión para conseguir su despolimerización y la formación de fenoles. Onwudili y cols. [30] realizaron la despolimerización de la lignina en presencia de ácido fórmico (y en algunos casos también un catalizador de Pd/C) durante tiempos comprendidos entre 1 y 6 h. Las mayores conversiones del ácido fórmico se obtuvieron a mayor tiempo de reacción, sin embargo, a este tiempo, también se obtuvo el mayor



rendimiento a residuos sólidos y gases y menos a líquido. Takuya, y cols. [36] realizaron experimentos entre 0,5 y 8 h obteniendo el mayor rendimiento a fenoles a las 3 h. En este TFG se ha elegido un tiempo de reacción entre 1 y 3 h ya que son tiempos cercanos a los nombrados anteriormente y que no resultan excesivos (ya que en este caso hay un calentamiento previo y enfriamiento posterior).

## II.3 Producción de biodiésel

Como se ha mencionado en el Apartado 3.4 el biodiésel fue producido con anterioridad al presente trabajo de fin de grado y el procedimiento que se describe a continuación fue utilizado en trabajos anteriores [37]. Para la producción de biodiésel se emplea aceite de girasol con una acidez inferior al 0,5% en peso. En la reacción de transesterificación se usó metanol de pureza mayor al 99,8% (de la marca PANREAC) e hidróxido de potasio en pellets de pureza 85% (Carlo Erba Reagents), como catalizador del proceso. Para el lavado del biodiésel se utiliza ácido sulfúrico con una pureza del 96%.

El aceite usado como materia prima en la preparación del biodiésel suele contener ácidos grasos libres. La acidez es el parámetro que mide la cantidad de ácidos grasos libres [38]. Para que tenga lugar la reacción completa de esterificación, la acidez debe ser menor al 3% [15]. Los ácidos grasos libres pueden consumir parte de la base empleada como catalizador por reacciones de neutralización, generando jabones y agua [38].

La producción de biodiésel se lleva a cabo en el sistema de reacción R1 mostrado en la Figura 7. El procedimiento seguido en la preparación del biodiésel fue el siguiente:

En cada uno de los reactores de vidrio se le introducen 300 y 200 g (en el grande y el pequeño, respectivamente) de aceite de girasol. A continuación, se cierran con las tapas esmeriladas y se introducen las varillas de agitación y las sondas de temperatura. En la apertura superior se conectan los condensadores.

Una vez montado el sistema, se enciende la manta calefactora y se fija la consigna en 60°. Cuando la temperatura alcanza unos 45 °C, se adiciona una mezcla compuesta por 110 g de metanol y 5 g de hidróxido de potasio, que actúa como catalizador. Se trabaja con un exceso de metanol (relación molar metanol:aceite 6:1) para favorecer el desplazamiento del equilibrio de la reacción de transesterificación hacia la formación de ésteres metílicos. Para asegurar la conversión completa del aceite se selecciona un tiempo de reacción de 3 horas.

Una vez transcurrido este tiempo, se apaga la manta calefactora y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se vierte el producto obtenido en un embudo de decantación. Se observa una separación clara en dos fases. La fase pesada, recogida en la parte inferior, corresponde a la glicerina,

mientras que el biodiésel, menos denso, permanece en la parte superior, tal y como se muestra en la Figura 14.



*Figura 14: Biodiésel y glicerina*

Para eliminar el exceso de metanol del biodiésel, se calienta a 45 °C y 0,1 bar de presión en un rotavapor durante aproximadamente 45 minutos. Posteriormente, para eliminar los jabones convertidos en ácidos grasos debido a un pH ácido del agua, se lava el biodiésel con agua caliente acidulada con unas gotas de ácido sulfúrico, manteniendo una relación másica agua-biodiésel 1:1. La mezcla se agita y se deja en un embudo de decantación para que se separen las dos fases: la fase superior corresponde al biodiésel y la fase inferior está compuesta de agua y los jabones eliminados del biodiésel. Este proceso se repite varias veces hasta que la parte acuosa queda transparente (4-5 lavados).

La presencia de agua favorece la saponificación y la emulsión del biodiésel. La primera reduce la conversión a ésteres metílicos, mientras que la segunda dificulta la separación y purificación del producto. Como consecuencia, disminuye el rendimiento del proceso [15] [38]. Por este motivo, se debe eliminar cualquier resto de agua procedente de la etapa de lavado. La mezcla se lleva a un rotavapor durante unos 90 minutos a 60°C y 0,1 bar de presión. La norma UNE-EN 14214:2013 [5] especifica que el contenido de agua en el biodiésel no debe superar las 500 ppm. El proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta que el contenido en agua del biodiésel está por debajo del valor especificado en la norma.

## II.4 Análisis realizados al biodiésel

### II.4.1 Estabilidad a la oxidación (OXY)

La estabilidad a la oxidación del biodiésel se mide en un equipo Oxidation Stability PetroOXY, que se muestra en la Figura 15.



*Figura 15: equipo Oxidation Stability PetroOXY*

Este equipo permite envejecer artificialmente las muestras para evaluar la estabilidad a la oxidación. Para realizar el análisis se introducen 5 mL de muestra en el equipo. El equipo aumenta su presión hasta 700 kPa en atmósfera de oxígeno y se calienta hasta 140°C. Debido al consumo de oxígeno por parte de la muestra, la presión disminuye. Esta pérdida de presión es registrada y se muestra en la pantalla. El análisis termina cuando la caída de presión alcanza el 10%, tiempo denominado como “tiempo de inducción”.

Esta medida se realiza una vez al biodiésel puro sin aditivar y dos veces la muestra de biodiésel aditivado para calcular la desviación estándar.

### II.4.2 Punto de obstrucción de filtro frío (POFF)

El punto de obstrucción de filtro frío (POFF) se mide en un instrumento automático FPP 5GS, modelo V22101, que puede verse en la Figura 16. Este equipo realiza el análisis según la norma estadounidense ASTM D95.

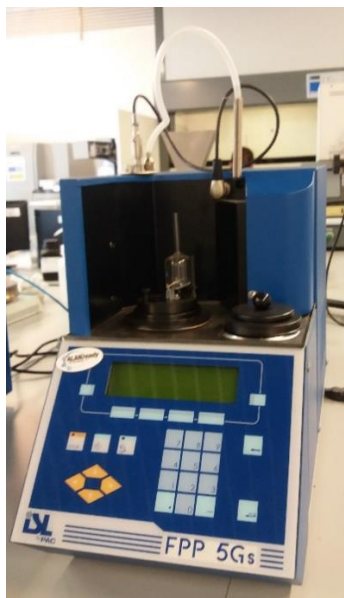


Figura 16: Equipo FPP 5GS

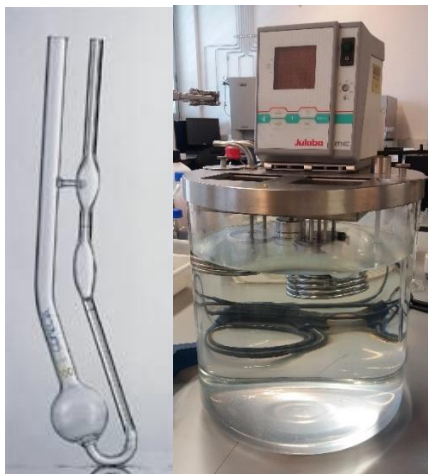
Para la medición se añaden unos 45 mL de biodiésel en un vaso de cristal (que viene incluido en el equipo) hasta una marca roja. Se introduce el vaso por la parte superior junto con un soporte. Se introduce una unidad de filtrado que a su vez se introduce en un tubo de aspiración, también se introduce una sonda de temperatura.

La muestra se succiona progresivamente para que atraviese un filtro de malla metálica a la vez que se enfría. El instrumento mide el tiempo que tarda el biodiésel en ascender y descender a través del filtro. La medición finaliza cuando el biodiésel tarda más de 60 segundos en atravesar el filtro, debido a su congelación.

Este análisis se realizó dos veces a cada experimento.

### II.4.3 Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática se mide con un viscosímetro de vidrio de la marca Cannon-Fenske (T-845), mostrado en la Figura 17.



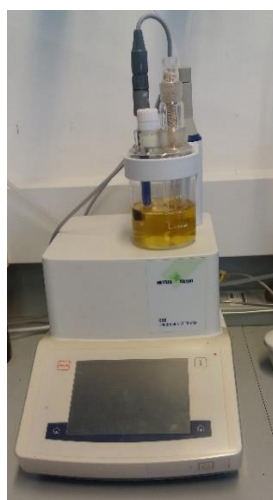
*Figura 17: Viscosímetro capilar cinemático de vidrio y baño de agua para su medida a 40°C*

La viscosidad cinemática del biodiésel se mide según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 3104. Con un cronómetro se mide el tiempo que tarda el biodiésel en recorrer una distancia marcada en el capilar del viscosímetro, sumergido en un baño de agua a 40 °C. El tiempo medido debe corregirse aplicando un factor de corrección suministrado por el fabricante de 0,0075 cSt/s ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ).

La viscosidad de todas las muestras de biodiésel aditivado se midieron una vez, tras haber comprobado con una de las muestras que la medida era reproducible y los valores eran muy cercanos a los del biodiésel original.

#### **II.4.4 Contenido de agua**

Para conocer el contenido de agua en el biodiésel se utiliza un valorador coulombimétrico Karl-Fischer, Mettler Toledo modelo C20, que se muestra en la Figura 18. Este equipo se utiliza para análisis de muestras con un bajo contenido en agua, comprendido entre 1 ppm y un 5% en masa.



*Figura 18: Valorador coulombimétrico Karl-Fischer*



Este análisis se basa en la oxidación del dióxido de azufre con yodo en una disolución de hidróxido metálico. El equipo hace una valoración dosificando un reactivo yodado hasta consumir toda el agua. Cuando consume toda el agua detecta el yodo libre en la disolución y se da por terminada la valoración. La Ecuación es la siguiente:



Para medir la cantidad de agua, primero se deja calibrar el equipo. Se toman unos 0,5 g de biodiésel mediante una jeringuilla, se mete esa cantidad por la parte superior del equipo y se indica la cantidad exacta adicionada. Cuando el equipo finaliza la reacción redox, muestra el resultado en pantalla.

Este análisis se realizó tantas veces como fuera necesario hasta que la cantidad de agua fue inferior a 500 PPM.

## Anexo III Resultados

### III.1 Características de los productos de la despolimerización

#### III.1.1 Productos A y B

A continuación, se muestran dos tablas que muestran los contenidos de los sólidos en los productos A y B correspondientes al Apartado 4.1 .

Tabla 11: Contenido de sólidos solubles e insolubles en el producto A

Nº exp.	% sólido insoluble	% sólido soluble
1	0,135%	6,20%
2	0,414%	6,58%
3	0,661%	11,1%
4	0,489%	8,87%
5	0,700%	6,54%
6	0,960%	6,39%
7	0,898%	6,16%
8	1,266%	5,82%
9	0,777%	6,22%
10	0,454%	6,07%
11	0,349%	6,50%

Tabla 12: Contenido de sólidos solubles e insolubles en el producto B

Nº exp.	% sólido insoluble	% sólido soluble
1	0,231%	0,307%
2	0,010%	0,315%
3	0,015%	0,168%
4	0,033%	0,305%
5	0,003%	0,221%
6	0,031%	0,149%
7	0,032%	0,165%
8	0,077%	0,407%
9	0,018%	0,173%
10	0,005%	0,138%
11	0,089%	0,299%

Se puede observar como el contenido de sólidos en el producto A es mayor que en el B, ya que el producto A contiene etanol y no es necesario adicionar más para disolver y/o arrastrar los sólidos puesto que el

etanol contiene una gran parte de los compuestos solubles en el mismo. Por otra parte, tanto en el producto A como en el B el porcentaje de sólidos solubles es mayor, lo que, en principio, es bueno.

### III.1.2 Análisis ANOVA

Como se comentaba en el Apartado 4.1 en este trabajo se realizó un análisis ANOVA con el fin de conocer el efecto de los tres factores estudiados (temperatura, tiempo de reacción y ratio ácido fórmico/etanol) en el rendimiento al producto A, a los sólidos solubles e insolubles y a gases.

En la Figura 19 se ha representado el rendimiento al producto A frente a la temperatura para los distintos ratios ácido fórmico/etanol. Como puede verse, para un ratio ácido fórmico/etanol de 0 ( $R=0$ ), el rendimiento al producto A permanece prácticamente invariable al aumentar la temperatura. Sin embargo, en presencia de ácido fórmico ( $R = 1$ ), el rendimiento al producto A disminuye considerablemente. La ecuación del modelo obtenido en términos codificados es la siguiente:

$$R_{to\ a\ A} = 84,84 - 2,51 \cdot T - 9,41 \cdot R - 2,22 \cdot T \cdot R \quad (\text{Ecuación 9})$$

Este modelo no presenta curvatura y su coeficiente de regresión es 0,9555. Por tanto, este modelo matemático sirve para predecir el comportamiento del rendimiento al producto A cuando se varían las condiciones de operación. Los valores del rendimiento al producto A en el punto central son muy similares, con un coeficiente de variación de un 2.94%. Se puede concluir que existe repetitividad en este parámetro.

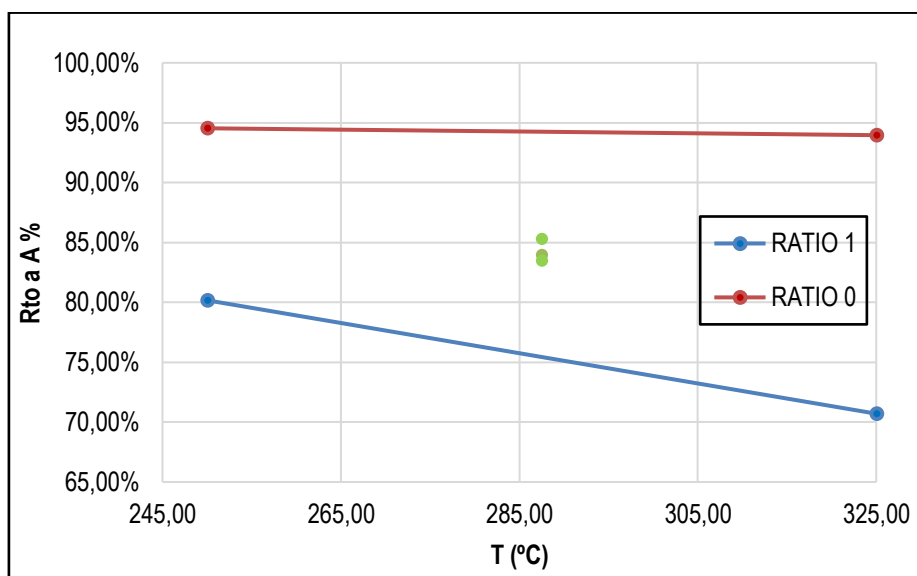


Figura 19: Rendimiento a producto A frente a la temperatura para los ratios ácido fórmico/etanol 0 y 1

La Figura 20 muestra el rendimiento a sólidos solubles frente a la temperatura para los diferentes tiempos de reacción. Para un ratio ácido fórmico/etanol igual a 0 ( $R=0$ ), un aumento de la temperatura implica un aumento del rendimiento a sólidos solubles. Cuanto mayor es el tiempo de reacción, menor es el aumento



del rendimiento observado. Por el contrario, en el caso de  $R=1$  no se observan diferencias significativas en el valor del rendimiento cuando aumenta el tiempo de reacción y disminuye ligeramente al aumentar la temperatura. La ecuación del modelo en términos codificados es la siguiente:

$$R_{to\ a\ sólidos\ solubles} = 6,39 + 0,58 \cdot T - 0,33 \cdot t - 1,49 \cdot R - 0,34 \cdot T \cdot t - 1,05 \cdot T \cdot R + 0,28 \cdot T \cdot t \cdot R \quad (\text{Ecuación 10})$$

Este modelo presenta curvatura por lo que la ecuación matemática obtenida no sirve para predecir el comportamiento del rendimiento a sólidos solubles pero si para conocer las tendencias al modificar los distintos factores estudiados. Cabe destacar que su coeficiente de regresión es 0,9950. Respecto a las repeticiones del punto intermedio, se obtuvieron valores muy similares y su coeficiente de variación es de un 3,76%, por lo que se puede concluir que existe repetitividad en el rendimiento a sólidos solubles.

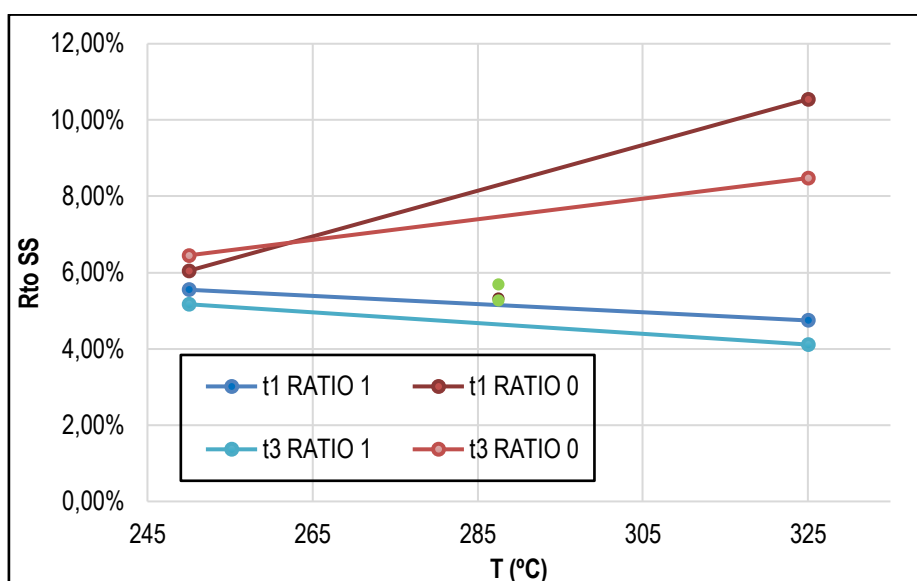


Figura 20: Rendimiento a sólido soluble frente a la temperatura para los distintos tiempos de reacción y diferentes ratios ácido fórmico/etanol

El rendimiento a sólidos insolubles frente al ratio ácido fórmico/etanol se muestra en la Figura 21. La ecuación del modelo en términos codificados es la siguiente

$$R_{to\ sólidos\ insolubles} = 0,59 + 0,14 \cdot R \quad (\text{Ecuación 11})$$

Únicamente el ratio ácido fórmico/etanol afecta al valor del rendimiento a sólidos insolubles. Cuanto mayor es dicho ratio, mayor cantidad de sólidos se forma. Aunque este modelo no presenta curvatura, su coeficiente de regresión es muy bajo, 0,4873. Por tanto, no sirve para predecir el comportamiento del rendimiento en el rango de condiciones estudiadas. Como se ve en la Figura 21, dos de los valores obtenidos en los ensayos bajo las condiciones del punto central son muy similares (correspondientes a los experimentos 10 y 11), mientras que el tercer punto se aleja considerablemente. El coeficiente de variación en este caso es 25,8%, lo que indica una repetitividad baja. Cabe destacar que el rendimiento a sólidos

insolubles es inferior al 1% y que, como se señala en el Apartado 4.1, una pequeña pérdida de sólido no contabilizado en el reactor o en el sistema de filtrado puede afectar considerablemente al porcentaje final.

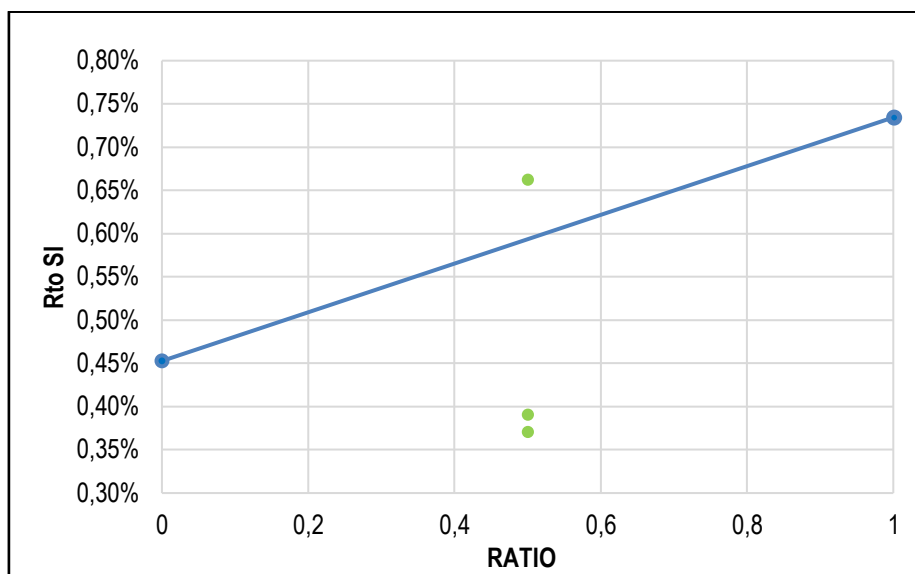


Figura 21: Rendimiento a sólido insoluble frente al ratio ácido fórmico/etanol

Tras el análisis ANOVA, puede concluirse que los factores que afectan de forma significativa al rendimiento a fase gas son la temperatura y el ratio ácido fórmico/ etanol. Como se aprecia en la Figura 22 para un ratio ácido fórmico/etanol igual a 0 ( $R=0$ ), la temperatura apenas tiene influencia y el rendimiento a gas es siempre muy bajo, menor de 0.5%. En presencia de ácido fórmico ( $R = 1$ ), un aumento de la temperatura implica un aumento importante del rendimiento a fase gas. En el punto central ( $R = 0.5$ ), el rendimiento a gas también se ve incrementado. La ecuación del modelo codificada es la siguiente:

$$\text{Rto a fase Gas} = 8,71 + 1,63 \cdot T + 8,36 \cdot R + 1,63 \cdot T \cdot R \quad (\text{Ecuación 12})$$

El modelo es lineal y la curvatura no es significativa. Además, el coeficiente de regresión es 0,9701 y, consecuentemente, el modelo predice el comportamiento adecuadamente en el espacio de trabajo. En este caso, las tres repeticiones del punto intermedio no ofrecen valores tan cercanos como en los casos anteriores y el coeficiente de variación es 19,87%.

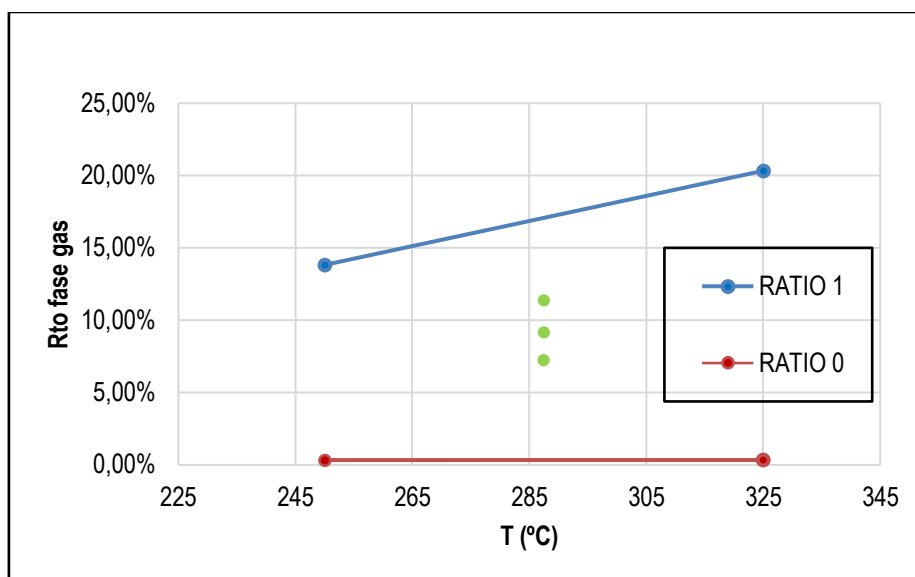


Figura 22: Rendimiento a fase gas frente a temperatura para los diferentes ratios ácido fórmico/etanol