



Escuela
Universitaria
Ingeniería
Técnica
Industrial
ZARAGOZA

PROYECTO FIN DE CARRERA

**DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE
ENTURBIAMIENTO Y PUNTO DECONGELACIÓN DE
MUESTRAS DE BIODIÉSEL. PUESTA EN MARCHA Y
OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO INSTRUMENTAL
NECESARIO**

**Daniel Lusilla Hombría
(Octubre 2009 – Junio 2010)**

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	4
2. ANTECEDENTES.....	6
2.1. BIOCOMBUSTIBLES	6
2.2. BIODIÉSEL	10
2.2.1. Legislación.....	12
2.2.2. Proceso de obtención	14
2.2.3. Propiedades	18
2.2.4. Propiedades frías del biodiésel	22
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	27
3.1. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL	27
3.1.1. Instalación experimental	27
3.1.2. Materias primas y reactivos	29
3.1.3. Procedimiento experimental	29
3.2. MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS DEL BIODIÉSEL.....	32
3.2.1. Equipo experimental	32
3.2.2. Puesta en marcha.....	33
3.2.3. Procedimiento de medida	34
3.3. CROMATOGRAFÍA.....	37
3.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	39
3.4.1. Uso de aditivos	41
4. RESULTADOS	42
4.1. PUESTA EN MARCHA.....	42
4.2. CROMATOGRAFÍA.....	44
4.3. RESULTADOS DEL BIODIÉSEL PRODUCIDO CON METANOL	46
4.4. RESULTADOS DEL BIODIÉSEL PRODUCIDO CON METANOL	50
4.5. COMPARACIONES METANOL / ETANOL	53
4.6. EFECTO DEL SECADO.....	54
4.7. DEGRADACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	56
4.8. ADITIVOS	56

5. CONCLUSIONES	58
6. BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXOS	63
<i>ANEXO I: MÉTODO EXPERIMENTAL.....</i>	64
Medida de la acidez.....	64
Reacción esterificación	65
Reacción de transesterificación	67
Lavado del biodiésel	68
<i>ANEXO II: DETERMINACIÓN DEL POFF.....</i>	70
<i>ANEXO III: RESULTADOS CROMATOGRAFÍA</i>	71

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

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

El biodiésel, dado su carácter renovable, es un combustible alternativo al petróleo de gran importancia en la actualidad.

La principal materia prima utilizada en la producción de biodiésel es el aceite vegetal. En muchos casos, el alto precio de estos aceites, supone un freno a la hora de llevar a cabo el proceso productivo. El uso de aceites usados o de grasas animales, puede ser una alternativa más factible desde el punto de vista económico.

Por otro lado, las propiedades físicas del biodiésel pueden limitar su uso en determinadas circunstancias. En concreto, sus características de flujo a bajas temperaturas deben de ser mejoradas si se pretende extender el uso del biodiésel.

Los principales objetivos que se plantean en este proyecto son los siguientes.

- Montaje y puesta en marcha del equipo instrumental necesario para llevar a cabo medidas de punto de enturbiamiento y punto de congelación de muestras de biodiésel según las normas UNE-EN 23015 y UNE 21320, respectivamente. Estas propiedades son definidas por la norma EN-14214, que regula los 23 parámetros que debe cumplir el biodiésel para poderse comercializar.

- Medición de punto de enturbiamiento y punto de congelación de diferentes muestras de biodiésel.

- Medición de punto de enturbiamiento y punto de congelación de mezclas de biodiésel con agentes dopantes derivados del glicerol y la triacetina.

2. ANTECEDENTES

En la actualidad, el incremento de la demanda energética es una realidad. Por otra parte, no es menor la creciente preocupación por el llamado “cambio climático” y sus posibles consecuencias. Alcanzar un equilibrio entre la satisfacción de estas necesidades y el respeto sobre el medio ambiente, está siendo y será, uno de los principales objetivos a conseguir.

Es en esta situación donde los biocombustibles surgen como alternativa renovable y complementaria a los combustibles fósiles utilizados en el transporte, ayudando a disminuir el consumo de éstos.

2.1. BIOCOMBUSTIBLES

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

Dentro de los biocombustibles, los biocarburantes abarcan al subgrupo caracterizado por la posibilidad de su aplicación a los actuales motores de combustión interna (motores diésel y Otto), y que son, en general, de naturaleza líquida. Los biocarburantes en uso proceden de materias primas vegetales, obtenidos a través de transformaciones biológicas y físico-químicas. Actualmente, se encuentran especialmente desarrollados principalmente dos tipos: el biodiésel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol; y el bioetanol, obtenido fundamentalmente de semillas ricas en azúcares o almidones mediante fermentación.

Pueden definirse los biocarburantes como “aquellas sustancias líquidas que han sido generadas a partir de productos orgánicos naturales, no fósiles, de origen vegetal o animal, que pueden ser utilizadas principalmente en motores de combustión

interna (motores diesel y motores de encendido por chispa), pero también en calderas de calefacción” [1] .

El comienzo del desarrollo industrial de los biocarburantes se puede fijar en los años 80, a pesar de que el planteamiento de utilización de los mismos aparece desde prácticamente el desarrollo mismo de los motores de combustión.

No en vano, cuando Rudolph Diesel diseñó el prototipo de un motor diésel, que fue presentado en la Feria de Exhibición de París de 1898, ya estaba previsto que funcionara con aceites vegetales, y, de hecho, en las primeras pruebas, se hizo funcionar con aceite de cacahuete. Sin embargo, cuando el petróleo irrumpió en el mercado era un combustible barato, razonablemente eficiente y fácilmente disponible. Uno de sus derivados, el gasóleo, rápidamente se convirtió en el combustible más utilizado en el motor diésel.

De igual manera, los primeros automóviles estadounidenses de American Ford funcionaban con bioetanol, manteniendo su creador, Henry Ford, tesis muy similares a las de Rudolph Diesel. Sin embargo, los elevados precios del maíz, del cual se extraía el etanol, junto con las dificultades de almacenamiento y transporte, hicieron abandonar el proyecto.

Como respuesta a las crisis del petróleo de 1973 y 1978, las políticas energéticas de los años '80 favorecieron la búsqueda de alternativas a la dependencia de los combustibles fósiles (especialmente en EE.UU. y Brasil), siendo los primeros países productores y usuarios de bioetanol.

En la actualidad, los recientes desarrollos indican que el uso de los biocarburantes está evolucionando hacia un mercado a escala mundial, emergiendo desde la utilización aislada en países como Brasil, Estados Unidos o China, al igual que en la Unión Europea. Como barreras a dicho desarrollo se plantean principalmente, entre otras, razones de coste. [2]

Con un crecimiento del 28,5 % entre 2007 y 2008, el consumo de biocarburantes en la Unión Europea se ha incrementado una vez más, pese a hacerlo en un porcentaje menor que en años anteriores. El consumo de biocombustibles se incrementó un 45,7 % entre 2006 y 2007, y en un 70,9 % entre 2005 y 2006. El descenso en el crecimiento europeo se explica en parte por la importante reducción en

el consumo de biocombustibles en Alemania, mientras que en años anteriores este país contribuyó ampliamente al fuerte crecimiento en el consumo de la Unión Europea. En la siguiente figura se muestran los consumos de biocarburantes en la Unión Europea desde el año 2000. [3]

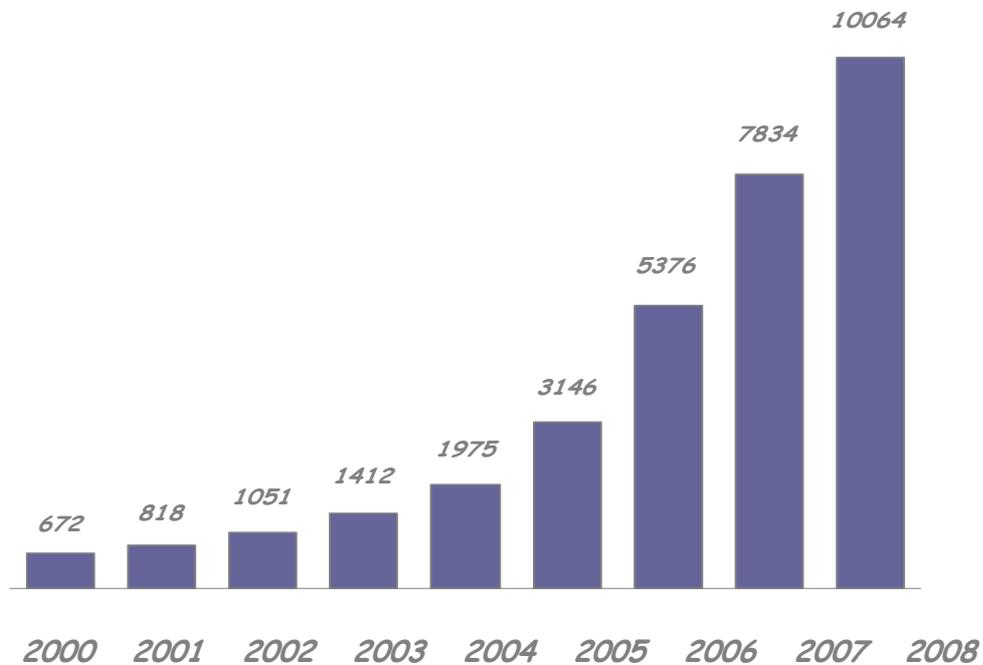


Figura 1: Evolución del consumo de biocarburantes utilizados en el transporte en la UE en 2008

Por otro lado, la distribución del consumo europeo de biocarburantes destinados al transporte, sigue mostrando una clara ventaja del consumo de biodiésel, que representa el 78,5 % del total, frente al 17,5 de bioetanol y el 4 % de aceite vegetal. [3]

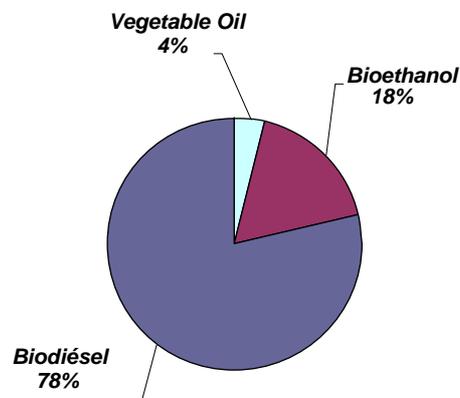


Figura 2: Distribución del consumo total de biocarburantes en la UE en 2008

En la siguiente tabla se muestra el consumo de biocarburantes destinados al transporte en la Unión Europea durante el año 2008. [3]

Tabla 1: Consumo de biocarburantes destinados al transporte en la UE en 2008 * (en toneladas)

País	Bioetanol	Biodiésel	Otros**	Consumo total
Alemania	402000	2477983	377203	3257186
Francia	403510	2020690		2424200
Reino Unido	105189	691335		796524
España	125000	519000		644000
Italia		557280		557280
Polonia	118794	340560		459354
Suecia	213968	129888		343856
Países Bajos	130000	202000	3000	335000
Austria	54433	186645	12226	253304
Portugal		132849		132849
Hungría	39040	81000		120040
Republica Checa	32461	75783		108244
Bélgica	12489	86149		98638
Finlandia	73803	11441		85244
Grecia		75680		75680
Eslovaquia	6551	53070	5000	64621
Lituania	15651	45764		61415
Rumania		60200		60200
Irlanda***	17800	40000		57800
Luxemburgo	922	41447	477	42846
Bulgaria	6208	29412		35620
Eslovenia	2370	22255		24625
Chipre		14180		14180
Dinamarca	4304			4304
Estonia	1453	2777		4230
Letonia	18	1927		1945
Malta		964		964
Total EU 27	1765964	7900279	397906	10064149

* Estimación. ** Aceite vegetal consumido en todos los países, excepto en Suecia que consume combustible obtenido a partir de biogás. *** Por razones de confidencialidad, el aceite vegetal consumido ha sido añadido a la cifra de biodiésel en Irlanda. Source: EurObserv'ER 2009.

Cabe destacar que en varios países en 2008, el lógico aumento de la producción de biocarburantes y las correspondientes políticas fueron puestas en duda, ya que no tenían en cuenta los posibles impactos negativos sobre el medio ambiente y

los ecosistemas. Algunas asociaciones ecologistas han alertado a la opinión pública y los gobiernos de los peligros de no controlar el desarrollo de los biocarburantes. La deforestación de la selva virgen para la plantación de palma aceitera en Indonesia, la deforestación en Brasil, o el cultivo intensivo de maíz en los Estados Unidos, son ejemplos que han conducido a esta concienciación. Estas prácticas pueden dar lugar a un consumo excesivo de agua y fertilizante, así como pueden requerir de prácticas poco respetuosas con el medio ambiente. [3]

2.2. BIODIÉSEL

En la Directiva 2003/30/CE, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables para el transporte, se entiende por biodiésel, los ésteres metílicos producidos a partir de un aceite vegetal o animal de calidad similar al gasóleo, para su uso como biocarburante. [4]

Por otro lado, la ASTM (American Society for Testing and Materials Standard, Sociedad Americana de Normativa de Control de Calidad), define el biodiésel como los “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión o calderas de calefacción”. [5] (Esta definición incluye, además de los ésteres metílicos o etílicos, otros ésteres de monoalcoholes como los ésteres isopropílicos, butílicos, etc.) [6]

En la última década, en Europa, se ha extendido el uso de biodiésel en automoción. En países como Alemania y Austria hay más de 1.800 gasolineras que incorporan un surtidor de biodiésel (ya sea 100% o mediante una mezcla 2% y el 30% de biodiésel, y el resto de gasóleo). La razón de realizar una mezcla con gasóleo convencional, radica en que los aceites vegetales tienen un gran poder disolvente, y podrían causar problemas de bloqueo de filtros en coches habituados al uso de diésel convencional. [7]

La producción europea de biodiésel alcanzó los 7,8 millones de toneladas en 2008, lo que supone un aumento del 35,7 % entre 2007 y 2008 (tabla 2).

Tabla 2: Producción de biodiésel (toneladas) en la UE en 2007 y 2008

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

Estas cifras, menores que las esperadas, son en parte explicadas por el hecho de que la industria europea del biodiésel ha dependido de las importaciones procedentes de Estados Unidos en los últimos años. De acuerdo con la EBB (European Biodiésel Board), las importaciones de biodiésel americano ascendieron hasta 1,5 millones de toneladas en 2008 (equivalente al 16,3% del consumo para transporte), en comparación con el más de 1 millón de toneladas en 2007 y menos de 100.000 toneladas en 2006. EBB explica éste fuerte incremento de la importación de biodiésel americano (producido esencialmente a partir de aceite de soja) principalmente por las ayudas de \$300 por tonelada que otorga el propio gobierno. [3]

El alto precio de las materias primas empleadas para la obtención de biodiésel es otro de los principales motivos por el que el incremento en la producción no ha sido tan elevado como el esperado. Por otro lado, posibles materia primas más accesibles desde el punto de vista económico como son las grasas animales, presentan el problema de sus malas propiedades frías, que impiden el uso del biodiésel producido en zonas donde se alcancen temperaturas bajas.

Este problema afecta también a España. Actualmente existen 53 plantas de producción de biodiésel, frente a las 36 existentes en 2008, con una capacidad total instalada que supera los dos millones de toneladas/año. Esto supone que en sólo cuatro años, el número de plantas se ha multiplicado por siete y la capacidad de producción ha crecido exponencialmente.

A pesar del significativo incremento en la capacidad instalada, la producción de biodiésel en España creció sólo un 28% respecto al año anterior, situándose en algo más de 190.000 toneladas. Ello supone un nuevo record negativo del ratio producción / capacidad, que se situó en el 9% en 2008. Dos terceras partes de las plantas estuvieron paradas o produciendo por debajo del 10% de su capacidad. Todo ello mientras el consumo de biodiésel en automoción en España se dobló el año pasado hasta situarse, según datos de CORES, en más de 586.000 toneladas. El 71% de este consumo se satisfizo con biodiésel importado, cuando en 2007 dicha cuota de mercado fue del 51%. [8]

2.2.1. Legislación

A continuación se presenta, de forma cronológica, el marco general y regulador que afecta a los biocarburantes

- La Comisión Europea, en su Libro Blanco de 1997 [28], fija los primeros objetivos claros para las energías renovables y concretamente para los biocarburantes; de manera que se pretende alcanzar el 12% de contribución de las energías renovables para este año 2010 (de los que el 7% serán biocombustibles).

- Ese mismo año tuvo lugar la 3ª Conferencia de las Partes del Convenio Marco de las Naciones Unidas en Kyoto, donde la mayoría de los países industrializados asumieron el compromiso de reducir las emisiones de CO₂.
- En línea con esta aspiración, se promulgó la Ley 54/1997 del Sector Eléctrico en España [SEE, 1997]. Para dar cumplimiento a estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la Energía (IDAE) elaboró y presentó en España el Plan de Fomento de Energía Renovable [PFER].
- Como consecuencia de los objetivos citados en el Libro Blanco y de los compromisos alcanzados en el protocolo de Kyoto se promulgó la Directiva 2003/96/CE y la Directiva 2003/30/EC, donde se fija el grado de sustitución de combustibles fósiles requerido para el sector transporte, a favor de los biocarburantes.
- A la vista de todo ello, y para lograr cumplir estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la Energía (IDAE) elaboró un Plan de Energías Renovables de España (PER), que revisaba el PERE, 2005, y PERER, 2005, el cual finalizó el año 2009. Con esta revisión se trata de mantener el compromiso de producir con fuentes renovables, al menos el 12% de la energía consumida en 2010, así como de incorporar los otros dos objetivos indicativos que son un 29,4% de generación eléctrica con renovables y 5,75% de biocarburantes en transporte para este año.
- A día de hoy, España se ha comprometido a producir el 20% de la energía consumida a partir de fuentes de energía renovable. Para cumplir con ello, el nuevo Plan de Energías Renovables 2011-2020 fija objetivos vinculantes y obligatorios mínimos en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía. Además, el Plan incluye los objetivos individuales por tecnología (hidráulica, eólica, solar fotovoltaica, solar térmica, etc.), así como las medidas adecuadas que deberán adoptarse para alcanzar estos objetivos. La normativa del Plan de Energías Renovables estará desarrollada en la Ley de Eficiencia Energética y Energías Renovables. En lo referente al marco europeo, se espera que de alguna manera se actualice Kyoto. Una de las propuestas del anteproyecto de la Ley de Economía Sostenible es la llamada triple 20; reducción de un 20% las emisiones de gases contaminantes procedentes de la combustión de

hidrocarburos y un 20% de la producción de energía este sostenida por energías renovables, todo ello para el año 2020.

- Después de la cumbre mantenida en Copenhague (7-18 de Diciembre de 2009), no existe todavía un serio compromiso en las reducciones de los gases de efecto invernadero. Existen intereses contrapuestos y tanto las naciones desarrolladas como las incipientes han dejado la decisión para la próxima cita, México 2012. Solamente los países que forman la Unión Europea y alguno como Brasil, parecen tener una posición clara en contra del calentamiento global del planeta [9,10].

En la Figura 3 se pretende estimar cómo debería haber sido la producción de biocarburantes según la Directiva Europea vigente, línea verde, y cómo está siendo actualmente, línea negra.

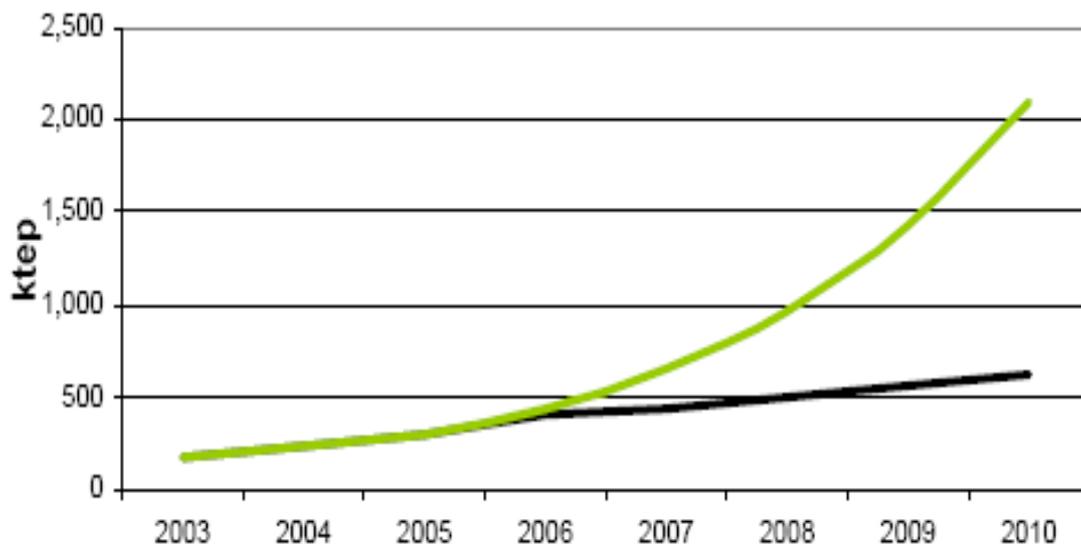


Figura 3: Tendencia del consumo de biocarburantes

2.2.2. Proceso de obtención

El biodiésel se produce principalmente a partir de la conversión de los triglicéridos, presentes en los aceites vegetales o grasas animales, en ésteres de metilo o etilo, a través de un proceso llamado transesterificación, o en ocasiones también alcoholísis.

La reacción se produce en presencia de un catalizador, que según sea ácido o básico da lugar a dos tipos de reacciones diferentes, con diferentes mecanismos de reacción. En ambos casos se utiliza exceso del alcohol, siendo las principales variables que afectan a la reacción: la naturaleza y concentración de catalizador, la relación molar alcohol-aceite, la temperatura, presión y tiempo de reacción, además del contenido en FFA.

La transesterificación básica se lleva a cabo en condiciones menos exigentes que la ácida, además de ser considerablemente más rápida. Es por este motivo por el que se usa comúnmente en la industria.

En este proceso, las tres cadenas de ácidos grasos de cada molécula de triglicérido reaccionan con el alcohol (principalmente metanol) en presencia de un catalizador, para obtener los ésteres metílicos (FAME) o etílicos que forman el biodiésel y la glicerina (Figura 4) [11-14]



Figura 4: Proceso simple de producción de biodiésel

La molécula de glicerol del triglicérido se sustituye por tres moléculas de alcohol (metanol o etanol) dejando así un aceite con menor viscosidad.

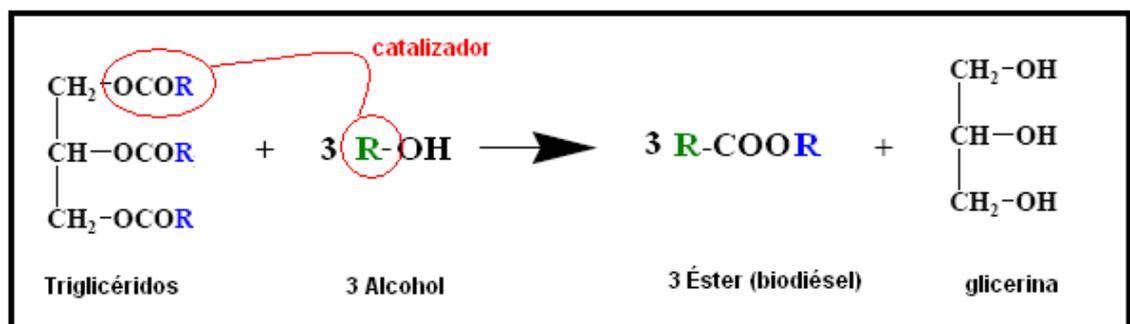


Figura 5: Reacción global de transesterificación [15]

Tras la separación, la glicerina, junto con la mayor parte del catalizador, decanta al constituir una fase más pesada que la del biodiésel.

Realmente, la transesterificación consta de tres reacciones reversibles consecutivas en las que se van esterificando cada uno de los ácidos grasos unidos al glicerol. El primer paso es la conversión de triglicéridos (TG) a diglicéridos (DG), seguido por la conversión de diglicéridos (DG) a monoglicéridos (MG) y, finalmente monoglicéridos (MG) a glicerina, produciéndose una molécula de éster por cada glicérido en cada uno de los tres pasos. Los productos en mayor proporción son los ésteres de ácidos grasos (biodiésel) y el glicerol. Esta reacción, al igual que la hidrólisis, es reversible y requiere, como se ha comentado, exceso de alcohol para desplazar los equilibrios hacia la obtención de los productos, ésteres metílicos, (FAME) o etílicos. [16-18].

En la figura 6 se muestran estas tres reacciones.

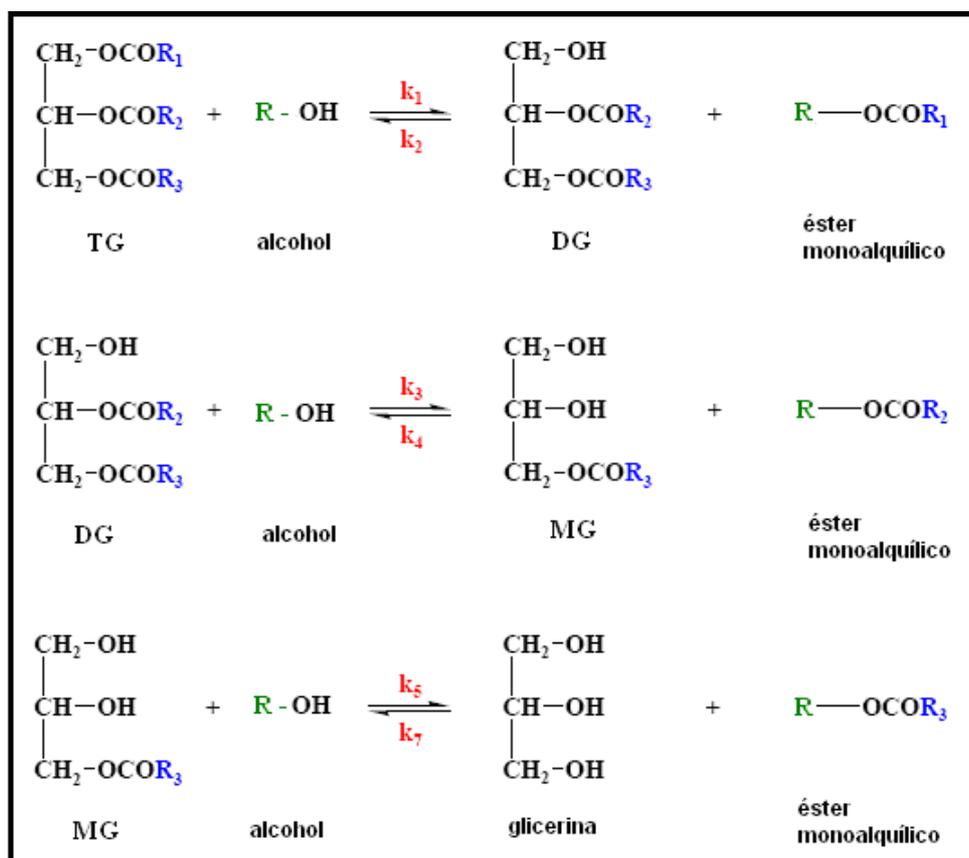


Figura 6: Reacción por etapa de transesterificación [15, 19].

En el caso de que el aceite posea un contenido en FFA elevado, se puede llevar a cabo una reacción de esterificación, como etapa previa a la transesterificación, para aprovechar los ácidos grasos y producir de esta forma la mayor cantidad de biodiésel. Combinando estas dos etapas, se obtiene un rendimiento mayor al 90% de ésteres metílicos y una mayor pureza [20].

En la reacción de esterificación, que se muestra en la figura 7, reaccionan inicialmente los ácidos grasos libres contenidos en el aceite, con alcohol (metanol en la figura), en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo ácido sulfúrico. Se añade alcohol en exceso para aumentar el rendimiento y desplazar el equilibrio hacia la formación de ésteres (esterificación de Fischer). El ácido sulfúrico sirve en este caso tanto de catalizador como de sustancia higroscópica que retiene el agua formada en la reacción. A veces es sustituido por ácido fosfórico concentrado [21].

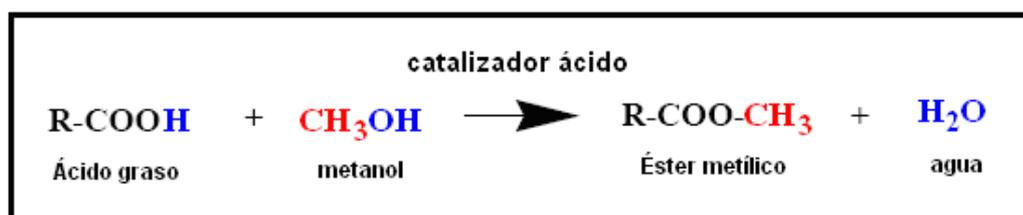


Figura 7: Reacción de esterificación [21].

La mayor parte del biodiésel se produce a partir de aceites vegetales con buenas características de acidez y humedad. Sin embargo, existe gran cantidad de aceites y grasas de menor calidad, y menor costo, que también podrían ser convertidos en biodiésel (aceites vegetales crudos, grasas animales, aceites usados, residuales, etc). El problema para procesar estas materias primas baratas es que suelen tener grandes cantidades de ácidos grasos libres, gomas, humedad y otras impurezas que afectan el proceso de transesterificación alcalina.

Por otro lado, la elección del alcohol a emplear es de gran interés ya que de él dependerán, en parte, las propiedades del biodiésel final. La selección del alcohol, esta basada en los costes de operación y facilidad de trabajo con el mismo. En la industria, el alcohol que más se emplea es el metanol, debido a su bajo coste y a sus ventajas físico-químicas (es polar y un alcohol de cadena corta) aunque es posible trabajar con otros alcoholes ligeros, como etanol, propanol o butanol.

El uso de etanol, tiene un gran interés no sólo por la utilización de otro recurso renovable y no derivado petróleo como lo es el metanol, sino por las diferentes propiedades que le confiere al biodiésel. El carbón extra que presenta la molécula de etanol incrementa ligeramente el número de cetano, pues presenta un menor punto de escurrimiento (pour point) y de enturbiamiento (cloud point) cuando se usa etanol respecto de metanol [13, 22, 23]. Por otro lado, la reactividad del etanol es muy diferente a la del metanol, tanto por una diferencia en la polaridad de la molécula, como por una mayor miscibilidad mutua que se tiene en presencia de etanol. Una mayor miscibilidad implica mayor velocidad de reacción, dado que se eliminan o disminuyen los problemas de transferencia de materia pero con el consiguiente problema de dificultar la separación entre los ésteres y los contaminantes una vez llevada a cabo la reacción [13].

Otro problema asociado a la utilización de etanol es que resulta necesario trabajar en condiciones anhidras ya que debido al agua la reacción química es incompleta y se forman emulsiones obteniéndose así bajos rendimientos [24].

2.2.3. Propiedades

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

En cuanto a la utilización del biodiésel como combustible de automoción, ha de señalarse que las características de los ésteres son muy parecidas a las del gasóleo en cuanto a densidad y número de cetano, además presenta un punto de inflamación superior. Por todo ello, permite mezclarlos en cualquier proporción y usarlos en los vehículos diésel convencionales, sin realizar importantes modificaciones en el diseño básico del motor.

En la siguiente tabla pueden verse las diferencias entre el gasóleo, los aceites vegetales y el biodiésel. [21, 25]

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

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

En general, el biodiésel presenta un poder calorífico ligeramente inferior al del gasóleo fósil (un 10% menor aproximadamente, según el aceite empleado como materia prima). Su viscosidad cinemática es ligeramente superior a la del gasóleo y su densidad no difiere sustancialmente. Además, presenta un punto de destello (130-190 °C) muy superior al del gasóleo convencional (60-80°C) lo que lo hace un combustible mucho más seguro para el transporte y almacenamiento.

También posee un índice de cetano ligeramente mayor al del gasóleo (indicativo de una mayor calidad de combustible), un mayor poder de lubricación, y además resulta ser un combustible menos tóxico, ya que contiene menor porcentaje en peso tanto de azufre como de residuo carbonoso.

El biodiésel debe cumplir unas especificaciones en cuanto a sus propiedades, para garantizar de esta manera la calidad de producto. Además, éste debe cumplir los requisitos para los combustibles minerales de automoción y que se encuentran recogidas en la norma europea UNE EN-590 transcrita a la legislación española en el Real Decreto RD 21 61/2006. Los requerimientos específicos y los métodos de control para la comercialización y distribución de ésteres metílicos de ácidos grasos (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) para su utilización en motores diesel con 100% de concentración se encuentran en la norma UNE EN 14214.

En la tabla 4 pueden verse las especificaciones que debe de cumplir el biodiésel. La norma ASTM D 6751-02 hace referencia a la legislación americana. [21, 25].

Tabla 4: Especificaciones establecidas para el Biodiésel según norma, referidas a metil ésteres (FAME)

Propiedad	Unidad	Especificaciones	
		UNE-EN 14214-03	A.S.T.M D 6751 -02
Contenido de ésteres	% masa	Mín. 96,5	-----
Densidad a 15 °C	g/cm ³	0,86 – 0,90	-----
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,50 – 5,00	1,90 – 6,00
Punto de destello	°C	Mín. 120	Mín. 130
Punto de obstrucción de filtro frío (P.O.F.F)	°C verano	Máx. 0	-----
	°C invierno	Máx. -20	-----
Azufre total	% masa	Máx. 0,001	Máx. 0,05
Res. carbonoso Conradson 100%	% masa	Máx. 0,05	Máx. 0,05
Número de cetano	----	Mín. 51	Mín. 47
Contenido en cenizas	% masa	Máx. 0,03	Máx. 0,02
Contenido en agua	mg/kg.	Máx. 500	-----
Agua y sedimentos	% volumen	-	Máx. 0,05
Corrosión al cobre (3h/50 °C)	Grado de Corrosión	Máx. 1	Máx. 3
Estabilidad a la oxidación	horas	Mín. 6	-----
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx. 0,50	Máx. 0,80
Contenido en metanol	% masa	Máx. 0,20	-----
Contenido en monoglicéridos	% masa	Máx. 0,80	-----
Contenido en diglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----
Contenido en triglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----
Glicerol libre	% masa	Máx. 0,02	Máx. 0,02
Glicerol ocluido	% masa	Máx. 0,23	-----
Glicerol total	% masa	Máx. 0,25	Máx. 0,24
Índice de yodo	----	Máx. 120	-----
Fósforo	ppm.	Máx. 10	Máx. 10
Sales Metálicas (Na+K)	mg/kg.	Máx. 5	-
Metales del grupo II(Ca+Mg)	mg/kg	Máx. 5	-

Finalmente, las ventajas e inconvenientes de la utilización de biodiésel como combustible en comparación con el diésel de petróleo se pueden resumir en la siguiente tabla.

Tabla 5: Ventajas e inconvenientes del biodiésel

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

2.2.4. Propiedades frías del biodiésel

Mientras que la mayoría de las propiedades del biodiésel son comparables a las del gasóleo procedente de combustibles fósiles, la mejora de las características de flujo a bajas temperaturas todavía supone uno de los mayores retos para el uso del biodiésel como alternativa al gasóleo en motores diésel.

Estas propiedades son de gran importancia y especialmente tenidas en cuenta cuando los combustibles van a ser empleados en zonas con climas fríos, donde deberán soportar temperaturas muy bajas, ya que en la práctica, esto supone que estos combustibles pueden congelar a temperatura ambiente en zonas de inviernos fríos. Unas pobres propiedades frías impedirán su uso en estos lugares.

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

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

Aparte del CP y PP, también se utilizan otros parámetros con el fin de evaluar las características de baja temperatura de los combustibles, por ejemplo, el LTFT (Low Temperature Flow Test ASTM D4539), en América del Norte y el CFPP (Cold Filter Plugging Point EN 116) en Europa. Estos valores también aportan información relevante respecto a la aplicabilidad de combustibles a bajas temperaturas.

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

Estas tres propiedades, CP, PP y POFF, sirven para definir el comportamiento del biodiésel a bajas temperaturas.

La norma europea UNE EN 14214, marca los límites máximos permitidos de POFF para el biodiésel, que corresponde a 0 °C en verano, y -20 °C en invierno.

El biodiésel derivado de grasas o aceites, debido a las grandes cantidades de ácidos saturados que posee, presenta unos puntos de enturbiamiento (cloud point), POFF, y congelación (pour point) más elevados que el diésel convencional, y por tanto unas propiedades frías menos satisfactorias. [26]

En la siguiente tabla se muestran los valores de cloud point y pour point correspondientes a un biodiésel obtenido a partir de aceite usado, así como a mezclas de éste con diésel convencional. La mezcla B100 corresponde al biodiésel puro.

Tabla 6: Cloud point y pour point de biodiésel y sus mezclas con diésel. [27]

Mezcla	Cloud Point (° C)	Pour Point (° C)
B100	6	3,5
B80	0	-3
B60	-4	-6,5
B40	-8	-11
B20	-12	-14,5
B0	-17	-19,5

El punto de fusión está influenciado por las longitudes de las cadenas acilo, por el número de dobles enlaces, por el estado isómero de grupos insaturados y por la ubicación de los dobles enlaces. El punto de fusión aumenta con el aumento de la longitud de las cadenas acilo, y disminuye con el número de enlaces dobles en el mismo número de átomos de carbono. Enlaces dobles conjugados aumentan el punto de fusión. Por su parte, los isómeros cis tienen puntos de fusión más bajos que los trans-isómeros, debido a su forma en U que dificulta el empaquetamiento en estado sólido. Generalmente, el doble enlace presenta un defecto en la estructura de las capas estrechamente ordenadas y por lo tanto, disminuye el punto de fusión.

Con el fin de superar los problemas con los ésteres grasos a bajas temperaturas, Kleinova y cols. [28] proponen cinco soluciones:

1. *Mezclar FAME/FAEE con diésel convencional;*
2. *Uso de aditivos;*
3. *Preparación de ésteres grasos con cadenas ramificados;*
4. *Preparación de ésteres con sustituyentes voluminosas en la cadena;*
5. *Winterización*

En la actualidad, mezclar biodiésel con diésel convencional es el método más ampliamente utilizado. El combustible fósil evita la precipitación de los cristales, lo que se refleja en una mejora en el comportamiento del combustible a bajas temperaturas. Datos publicados por Dunn y Bagby [29] indican que mezclas de estos combustibles no presentan propiedades significativamente peores en comparación con el combustible fósil, hasta un 20 % en volumen de contenido de FAME. [28]

El tratamiento con aditivos químicos es otra alternativa conveniente de mejorar las propiedades a baja temperatura del gasóleo. Esta tecnología es también aplicable a la industria del biodiésel. Estos aditivos, utilizados a bajas concentraciones, entre 0,05 y 2% en peso, bajan el CP, pero especialmente el PP. La mayoría de los aditivos promueven la formación de pequeños cristales (10 – 100 μm). Estos cristales reducen el crecimiento y los ratios de aglomeración cuando la temperatura desciende por debajo del cloud point. Sin embargo, se promueve la nucleación y origina la formación de grandes cantidades de pequeños y cristales más compactos. Aunque la mayoría de estos cristales puede ser retenidos en los filtros de carburante, la capa formada en la superficie del filtro es considerablemente más permeable al flujo del carburante. [26]

Uno de los aditivos que aparecen en la bibliografía y que va a ser utilizado en el presente proyecto es la triacetina. La triacetina es un derivado de la glicerina, y por tanto puede ser obtenida fácilmente, ya que como se ha comentado, la glicerina es un subproducto en el proceso de producción de biodiésel. [30]

Cuando se produce la mezcla de los ésteres metílicos y la triacetina, el éster metílico tiende a acumularse en la parte exterior y solidifica en primer lugar, a medida que desciende la temperatura. En este momento, cuando la concentración de ésteres

metílicos es alta, la mezcla no fluye a pesar de que la triacetina todavía no se haya solidificado, ya que se forma una fina capa exterior. Sin embargo, cuando la concentración de ésteres metílicos en la mezcla es menor, no se impide el flujo, ya que la capa que se forma es aún más fina. Esta se supone la razón por la que se observa un cambio tan abrupto en el pour point, con concentraciones de triacetina muy elevadas. [30]

Derivado del punto anterior, también se han empleado, en sustitución de la triacetina pura, acetatos de glicerina obtenidos previamente por reacción de acetato de metilo con glicerina pura, consiguiendo un descenso en el cloud point y el pour point.



Otra posibilidad de influir en las propiedades a baja temperatura de los ésteres grasos es la síntesis, que introduce un constituyente voluminoso en la cadena, por ejemplo en un doble enlace de un acilo. Existe la hipótesis de que un constituyente voluminoso, interrumpe el equilibrio durante la fase sólida de formación, y la orientación en una dirección. [34]

El mismo efecto se observa con el uso de un segundo isopropil- e isobutil-alcohol en la preparación de ésteres. De acuerdo con algunos estudios [35], los ésteres creados con estos alcoholes y FFA basados en aceite de soja muestran temperaturas medidas de DSC (differential scanning calorimetry), de entre 7–11 ° C y 12–14 ° C inferiores para isopropil y 2-butil ésteres, respectivamente. Esta técnica termoanalítica indica la diferencia de calor entre una muestra y una referencia medida como una función de la temperatura. Al mismo tiempo, se registraron valores menores de CP y PP. Sin embargo, debido a razones económicas (precio más alto de los iso alcoholes), las posibilidades en este sentido son bastante limitadas.

Por último, la winterización elimina mediante filtración la fracción sólida formada por enfriamiento de ésteres, mientras que la fracción líquida, formada fundamentalmente por compuestos insaturados, muestra valores más bajos de CP y PP. La winterización elimina ésteres grasos, especialmente saturados con mayor CN, de manera que el CN de la mezcla residual disminuye. El disolvente usado tiene una gran importancia en el proceso. Este proceso requiere un gran gasto energético en

concepto de refrigeración. Sin embargo, en zonas donde el invierno es muy frío, el combustible puede almacenarse en tanques al aire libre, y la fracción sólida puede emplearse como combustible en verano. El problema de éste proceso es el bajo rendimiento, alrededor del 33%, debido a la gran oclusión de cristales en el líquido. El tratamiento de FAME con depresores del PP antes de la winterización, disminuye la oclusión de cristales con la fase líquida, y por tanto, se consigue aumentar el rendimiento.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este apartado se va a describir el método y los materiales necesarios para la obtención de biodiésel. Por otra parte, se muestran los experimentos realizados, el equipo instrumental utilizado para la medida de propiedades frías, así como la forma de realizar dichas medidas.

3.1. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

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

3.1.1. Instalación experimental

La instalación utilizada para la producción del biodiésel está constituida por los siguientes equipos:

- Ultra termostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10.
- Manta calefactora para matraz con regulación electrónica P-Selecta "Fibroman-N".
- Reactor de vidrio de 1000 ml de capacidad.
- Termómetro de contacto electrónico P-Selecta Sensoterm II.
- Agitador Heidolph RZR 1.
- Condensador de vidrio.
- Ampolla dispensadora de vidrio de 100 ml de capacidad.
- Cierre de agitación para vacío ANORSA A130-1.

El reactor tiene cinco aperturas de entrada donde van colocados los siguientes dispositivos, quedando una de las aperturas sin utilizar:

- Un termómetro de contacto electrónico para líquidos, que controla la temperatura del medio de reacción, poniendo en marcha y parando las resistencias de la manta.

- Un agitador flexible que garantiza unas buenas condiciones de mezcla. De este modo, el reactor se asemeja a un reactor de mezcla perfecta, favoreciendo el contacto entre las fases formadas durante la reacción. De igual manera, la agitación del sistema consigue que la temperatura en el reactor sea lo más homogénea posible, minimizando la existencia de puntos calientes y posibles zonas muertas.

- Un condensador refrigerado por agua a 4° C procedente de un baño isotermo. Este equipo permite mantener la presión atmosférica en el interior del reactor, evitando el escape de los vapores del alcohol metílico, ya que se trabaja a temperaturas muy próximas a la de ebullición de dicho compuesto.

- Una ampolla dispensadora en la que se añade la mezcla de catalizador más el alcohol al reactor para comenzar el experimento

En la siguiente figura se muestra la instalación experimental.



Figura 8: Planta para la producción de biodiésel utilizada en la experimentación

3.1.2. Materias primas y reactivos

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

Tabla 7: Materias primas y reactivos

Aceites	Alcoholes	Catalizadores	Aditivos
Girasol	Metanol	Etóxido sódico	Triacetina
Oliva	Etanol	Metóxido sódico	
Cártamo			
Semillas			
Soja			
Plantas			
Colza			
Cacahuete			

3.1.3. Procedimiento experimental

Tal como se observa en la tabla anterior, se obtiene dos tipos bien diferenciados de biodiésel, empleando metanol o etanol.

La reactividad de ambos alcoholes es muy diferente. Se observa una mayor miscibilidad en el etanol, que dificulta la separación entre los ésteres y los contaminantes, como la glicerina, una vez llevada a cabo la reacción. Estas características hacen que la obtención de biodiésel con etanol tenga una mayor dificultad que si se utiliza metanol.

En ambos casos, la producción de biodiésel se lleva a cabo en 4 etapas.

Preparación de los aceites

Los aceites de partida para la realización de todos los experimentos, se guardan en dos garrafas de 8 litros, para que la materia prima proceda de una única muestra homogénea.

Una vez almacenados los aceites, debe determinarse su acidez. Una descripción detallada del procedimiento de determinación de la acidez puede encontrarse en el anexo 1.

Reacción de esterificación

La reacción de esterificación se lleva a cabo como etapa previa a la transesterificación, en el caso de que los aceites presenten una acidez superior a 2% FFA. Esta reacción permite bajar esta acidez sin perder rendimiento en la obtención de biodiésel.

Para este proyecto, la reacción se realiza con 500 g de aceite, cantidad standard para todas las reacciones, a la que se añade una solución de metanol al 99% y ácido sulfúrico al 96% como catalizador, la reacción se produce durante 2 horas a 60 ° C. La relación de alcohol/catalizador utilizada en la reacción de esterificación es de 33:1 en moles.

Como muestra la reacción de esterificación en la figura 2.8, en el proceso de esterificación se forma agua, por eso tras la finalización de la reacción se realiza un lavado con glicerina pura comercial a 60 ° C. Este lavado con glicerina permite eliminar residuos de ácido y de agua formados en la reacción de esterificación. Posteriormente, la fase de mezcla de triglicéridos y ésteres metílicos obtenida se lleva al rotavapor para eliminar la humedad que haya podido quedar, y evitar así, que interfiera en la reacción de transesterificación.

Una descripción detallada de esta reacción puede encontrarse en el anexo 1.

Reacción de transesterificación

En la reacción de transesterificación, el catalizador básico, en este caso metóxido sódico, se añade sobre el aceite, a los que previamente se ha puesto en agitación y a temperatura de 60° C.

La cantidad de catalizador que se emplea en la reacción de transesterificación es el resultado de la suma de una cantidad de metóxido fijada de antelación (1% en peso) y la cantidad de necesaria para neutralizar los aceites después de la reacción de esterificación, y que ha sido calculada después de medir la acidez del aceite. Esta valoración da la cantidad de NaOH que es necesaria añadir al aceite pretratado para que éste resulte una mezcla neutra, es decir, para asegurar que la reacción que se va a producir (reacción de transesterificación) se dé en un medio que no sea ácido.

La reacción de transesterificación de aceites grasos se va a llevar a cabo con una relación molar de 6:1, alcohol/aceite.

Una descripción detallada de está reacción puede encontrarse en el anexo 1.

Lavado del biodiésel

El último paso, una vez obtenido el biodiésel, es la etapa de limpieza, que consiste en la eliminación de glicerina, glicéridos, catalizador, y el exceso de alcohol presente en el biodiésel. Esto se realiza mediante una decantación que permite la separación de la fase glicerina y la fase biodiésel y un posterior lavado del biocombustible.

Una descripción detallada de este procedimiento de lavado puede encontrarse en el anexo 1.

3.2. MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS DEL BIODIÉSEL

Una vez explicado el proceso de obtención de biodiésel se detalla a continuación el equipo instrumental y el procedimiento empleado para la medida de las propiedades frías, cloud point y pour point.

Uno de los objetivos del presente proyecto fue la puesta en marcha, en el laboratorio de procesos termoquímicos del Centro Politécnico Superior, del equipo instrumental requerido por la norma UNE-EN 23015 y UNE 21320, para medidas de punto de enturbiamiento y punto de congelación.

3.2.1. Equipo experimental

El equipo empleado es similar tanto para medidas del punto de enturbiamiento como para punto de congelación. Consta de las siguientes partes:

Tubos de ensayo: Recipientes cilíndricos, de vidrio transparente y de fondo plano, con un diámetro exterior entre 33,2 mm y 34 ,8 mm, y una altura de 115 mm a 125 mm. Deben de llevar una marca a una altura de 54 mm \pm 3 mm sobre el fondo inferior para indicar el nivel que debe alcanzar la muestra dentro del mismo.

Termómetros. Tipo de inmersión parcial.

Tapón. Adaptado al tubo de ensayo, con un orificio en el centro para sostener el termómetro.

Baño: Se utiliza un baño de refrigeración apropiado para la obtención de las temperaturas requeridas. En las normas utilizadas como referencia, no se indica el tamaño y la forma de los baños, pero es fundamental que dispongan de un soporte para mantener firmemente las camisas en posición vertical. La temperatura del baño se controlará por medio de un termómetro para enturbiamiento y fluidez altos o bajos, sumergido a la profundidad correcta, de acuerdo con lo que establece la norma.

Las temperaturas requeridas del baño se pueden mantener por refrigeración o por mezclas frigoríficas adecuadas.

Camisa: Se emplean cubetas de metal, de fondo plano, de unos 115 mm de altura, con un diámetro interior entre 44,2 y 45,8 mm. Debe estar situada en posición vertical en el baño refrigerante de forma que no sobresalga más de 25 mm sobre el medio refrigerante y debe poderse limpiar.

Disco: De corcho o de fieltro, de 6 mm de espesor, que encaje con holgura dentro de la camisa.

Anillo: De unos 5 mm de espesor, que ajuste perfectamente por el exterior del tubo de ensayo y con holgura por el interior de la camisa. El anillo puede ser de goma, cuero u otro material adecuado, suficientemente elástico para ajustarse al tubo de ensayo y suficientemente duro para mantener su forma. El objeto del anillo es evitar el contacto entre el tubo de ensayo y la camisa.

Estos equipos son los estandarizados por las normas UNE-EN 23015:1996 y UNE 21320-8:1974 que rige las determinaciones de cloud point y pour point respectivamente. Sin embargo, en el presente proyecto se han realizado una serie de modificaciones con el objeto de optimizar las condiciones de medida, y en ocasiones para adaptarse a los recursos disponibles en el laboratorio, sin salirse del marco de aplicación de la norma. A continuación va a detallarse el proceso de puesta en marcha del aparato de medida.

3.2.2. Puesta en marcha

Tal como se ha comentado, la norma permite una cierta libertad en la elección del medio refrigerante empleado para las determinaciones. En este caso se ha utilizado un baño acompañado de un equipo de refrigeración que permite alcanzar temperaturas de hasta -20°C . El baño frío lleva consigo un termopar y un controlador de manera que permite seleccionar la temperatura adecuada para el baño. Como líquido refrigerante se emplea un anticongelante típico de automóvil.

Equipos empleados:

- **Tubos de ensayo:** Cuatro tubos marca Petrotest, con una altura de 120 mm. y un diámetro exterior de 34 mm.
- **Termómetros:** Cuatro termómetros Petrotest, uno para cada uno de los tubos de ensayo.
- **Tapón:** Cuatro tapones de goma marca Petrotest.
- **Baño:** Equipo refrigerante P-Selecta, consta de un dedo frío que permite alcanzar temperaturas de hasta -20°C .
- **Camisa:** Cuatro cubetas metálicas con un diámetro interior de 45 mm.
- **Disco:** Cuatro discos de goma dura.
- **Anillo:** Cuatro anillos de goma Petrotest, de 42 mm, de diámetro exterior.

3.2.3. Procedimiento de medida

El procedimiento de medida varía dependiendo de la propiedad que vaya a medirse, cloud point o pour point. Sin embargo, el proceso previo de acondicionamiento de la muestra es prácticamente similar en ambos casos.

En primer lugar deben lavarse los tubos empleados para estos ensayos de la forma más cuidadosa posible, evitando cualquier tipo de rayado ya que podría interferir en la correcta visualización del punto final de la determinación. Una vez lavados se secan completamente en la estufa. Es muy importante que los tubos estén bien secos antes de añadir la muestra.

Tal y como dice la norma, los tubos de ensayo llevan un anillo, en este caso de goma, a una altura especificada por la norma para evitar el contacto con la cubeta donde van a ir colocados. Se añade la muestra de biodiésel a los tubos de ensayo de manera que alcance la marca que aparece en ellos. Se pone el tapón y se coloca el

termómetro. La posición del termómetro supone la única diferencia entre ambas determinaciones, en lo que respecta a la preparación de la muestra. En el caso de la medida de cloud point, la parte inferior del termómetro debe tocar el fondo del tubo. Por el contrario, en medidas de pour point, el termómetro debe quedar unos milímetros por encima del fondo del tubo, aproximadamente a la altura a la que se encuentra el anillo de goma exterior.

Posteriormente se introducen los tubos de ensayo en las cubetas. Éstas llevan un cilindro de corcho en el fondo para evitar el contacto directo entre el tubo y la cubeta. Las cubetas deben de estar completamente secas, de manera que deben vaciarse los posibles restos de agua que pueda haber en ellas antes de meter los tubos.

Las cubetas van colocadas sobre el soporte que debe encajar lo mejor posible en el baño, de manera que los tubos de ensayo queden mojados lo más próximo posible a la altura que dicta la norma.

Una vez realizadas estas operaciones previas puede comenzarse el proceso de medida.

Determinación del punto de enturbiamiento

La medida se basa en el enfriamiento de la muestra a una velocidad determinada y su examen periódico. La temperatura a la que empieza a observarse una nube en el fondo del tubo se registra como punto de enturbiamiento.

Previamente al ensayo, la muestra debe llevarse a una temperatura al menos 14°C por encima del punto de enturbiamiento previsto, pero sin superar los 49°C .

Se enciende el sistema de enfriamiento, de manera que vaya bajando la temperatura del baño. Cada vez que la temperatura sea múltiplo de 1°C , se retiran los tubos de ensayo de las cubetas, pero sin mover la muestra, comprobar si aparece la nube de cristales por el fondo, y volver a colocar el tubo lo más rápido posible. Asegurarse que en toda esta operación no se emplean más de 3 segundos. Si aparecen estas nubes tomar como punto de enturbiamiento de la muestra un grado

más de la temperatura que marca el termómetro del tubo en ese instante. Si no aparece nada se debe continuar con el proceso.

La nube de neblina o parafina siempre se observa primero en el fondo del tubo de ensayo, donde la temperatura es más baja. Una ligera neblina a lo largo de toda la muestra, que se va haciendo poco a poco más patente a medida que desciende la temperatura, suele deberse a trazas de agua en la muestra. Normalmente esta neblina no interfiere en la determinación del punto de enturbiamiento producido por la parafina.

En el caso de combustibles diésel, si la neblina es muy densa, se debe secar la muestra. Este procedimiento eliminará o reducirá lo bastante la neblina debida al agua, de forma que la nube de parafina pueda percibirse fácilmente.

Determinación del punto de congelación

En este caso lo que se observa durante el enfriamiento de la muestra son las características de fluidez de la misma.

Después de que la muestra se ha enfriado lo suficiente para producirse la formación de cristales de parafina, se tendrá sumo cuidado de no perturbar la masa del biodiésel, no permitiendo que el termómetro se desplace en la misma. Cualquier perturbación en la masa de los cristales formados, llevará a resultados bajos y ficticios.

La norma determina que debe observarse la fluidez de la muestra cada múltiplo de 3 ° C. Sin embargo, con el objetivo de obtener resultados más exactos, se realizó cada grado. Se quita el tubo de ensayo cuidadosamente de la camisa y se inclina lo necesario para averiguar mejor si hay un movimiento de la muestra en el recipiente de ensayo. La operación completa de quitar y volver a colocar el recipiente de ensayo, deberá efectuarse en menos de 3 segundos, como ocurre en las medidas de punto de enturbiamiento. Tan pronto como la muestra no fluya en el recipiente de ensayo cuando éste sea inclinado, la norma indica que se debe sujetar el recipiente en posición horizontal durante 5 segundos y observar cuidadosamente. Si el biodiésel muestra algún movimiento bajo estas condiciones, tiene que volver a colocar inmediatamente en la camisa y repetir el ensayo a la próxima temperatura más baja (1° C menos). Continuar el ensayo de la misma manera hasta que se alcance un punto en el cual el biodiésel no muestre movimiento alguno cuando es colocado en posición

horizontal durante 5 segundos. Se toma como punto de congelación un grado más de la temperatura que marca el termómetro del tubo en ese momento.

Secado de la muestra

Si la muestra contiene la suficiente cantidad de agua como para interferir en el proceso de medida del cloud point o del pour point, se debe preceder a su eliminación. Para ello se realiza un agente desecante como el sulfato de magnesio.

Se va añadiendo el desecante a un recipiente que contiene la muestra de biodiésel, hasta el punto en el que forme un conglomerado en el fondo que se mueva de forma compacta al ladearse el recipiente. Una vez que esto sucede, se filtra la muestra con un embudo buchner y papel de filtro, empleando vacío para favorecer el proceso. Los cristales formados se retienen en el filtro y la muestra de biodiésel queda perfectamente seca.

3.3. CROMATOGRAFÍA

La cromatografía está clasificada como una técnica analítica que se utiliza para la separación de los distintos componentes de una muestra, previa a su posterior identificación por medio de métodos instrumentales. Existen diferentes tipos de cromatografía, siendo la cromatografía de gases la utilizada en este proyecto. Su aplicación es especialmente relevante en muestras con componentes orgánicos complejos y en general en muestras que contengan especies volátiles o que puedan ser volatilizadas [38].

El cromatógrafo utilizado es de la marca Agilent 6890 plus, que incorpora un detector de ionización llama (FID). La columna es capilar Agilent DB-225MS, apta para la separación de esteres, en lo referente a la polaridad del relleno, con una longitud de 30 metros, un diámetro interno de 250 μm y 0,25 μm de espesor. El modo de inyectar la muestra en el aparato es el denominado "split", que se basa en la división de la muestra inyectada. Se utiliza para ello una jeringa de 10 μL previamente homogeneizada.

En la calibración de las condiciones óptimas de operación, se ha utilizado una rampa de temperatura como solución al problema general de elución, y las características de los parámetros se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 8: Parámetros del cromatógrafo

Parámetro	Valor óptimo	Rampa T ^a		
		Incremento	T ^a alcanzada	Permanencia
T ^a inyector	250 ° C		170 ° C	3 min.
Split ratio	35/1	3 ° C/min.	203 ° C	0 min.
Detector FID	250 ° C	1,5 ° C/min.	214 ° C	0 min.
Flujo constante	1 mL/min.	5 ° C/min.	230 ° C	16 min.
Tiempo total de análisis				40,53 min

Para la caracterización de los ésteres, se utilizó el patrón Supelco ® 37 Component FAME Mix₁₃, con 37 componentes que sirvió para identificar los picos de los ésteres en los cromatogramas. Además se usó otro cromatógrafo de gases equipado con un espectrómetro de masas (GC/MS), que proporciona una herramienta muy potente para identificar muestras complejas [38], y corroborar la identificación de los picos que generaban dudas, ya que este aparato permite identificar los compuestos que se eluyen por la columna, comparando el espectro de masas de las moléculas obtenido, con los de una biblioteca incluida en el software del equipo.

En el tratamiento de las muestras previo al análisis se procedió según la norma EN4103, para la caracterización de ácidos grasos (FAME) por cromatografía líquida o de gases. Se utilizó como disolvente para la muestra heptano. Como patrón interno se empleó heptadecanoato de metilo, tal como recomienda la norma UNE 14214.

3.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS

En el presente proyecto se ha llevado a cabo la medida de punto de enturbiamiento y punto de congelación de diferentes muestras de biodiésel, obtenidas a partir de aceites vegetales y mezclas de ellos.

Se pretende con ello observar como varían las propiedades frías de cada muestra de biodiésel, en función de su composición o el tipo de alcohol empleado, con objeto de encontrar un biodiésel que presente el mejor comportamiento posible a bajas temperaturas.

Estas muestras se dividen principalmente en dos grupos: aquellas en las que se ha empleado metanol como alcohol, y por otro lado las obtenidas con etanol.

En las siguientes tablas aparecen las muestras analizadas.

Tabla 9: Muestras con metanol

Código	Aceite	Mezcla
MM1	Girasol	
MM2	Oliva	
MM3	Mezcla 1	50 % Girasol+50 % Oliva
MM4	Colza	
MM5	Cártamo	
MM6	Mezcla 2	50% Colza+50% Cártamo
MM7	Mezcla 3	50 % Colza+ 50 % Girasol
MM8	Mezcla 4	50 % Oliva+50 % Girasol
MM9	Mezcla 1	50 % Girasol+50 % Oliva
MM10	Mezcla 1	50 % Girasol+50 % Oliva
RMF	Semillas	
RMG	Soja	
RMH	Plantas	

Tabla 10: Muestras con etanol

Código	Aceite	Mezcla
REA	Girasol	
REB	Oliva	
REC	Colza	
RED	Cártamo	
REE	Soja	
REF	Semillas	
REG	Plantas	
REH	Cacahuete	
REI	Mezcla 1	50 % Girasol+50 % Oliva

Por otro lado, y con el objetivo de completar las medidas de propiedades frías, las muestras fueron enviadas a Biodiésel Aragón S. L. (Bioarag) para la determinación de su punto de obstrucción de filtro en frío (POFF). Como ya se ha comentado, esta propiedad es otra propiedad fría del biodiésel, cuyo valor mínimo está marcado en la norma EN 14214. En concreto el POFF es un punto intermedio entre el cloud point y el pour point, de manera que va a proporcionar un dato externo con el que poder comparar los resultados obtenidos en nuestro laboratorio. El método que emplean para la determinación del POFF supone la congelación casi completa de la muestra, de manera que los valores obtenidos se encuentran muy cercanos al pour point. Este procedimiento se detalla en el anexo 2.

Todas las determinaciones se realizan por duplicado, de manera que pueda garantizarse una mayor repetitividad de muestra.

Aparte de los análisis ya mencionados, se realizaron determinaciones de muestras de biodiésel producidas recientemente con objeto de comparar los resultados con los obtenidos previamente, y así poder observar como afecta el tiempo de almacenamiento.

3.4.1. Uso de aditivos

Uno de los principales problemas del biodiésel es su comportamiento a bajas temperaturas. El uso de aditivos, como la triacetina, supone una de las alternativas más utilizadas para mejorar estas propiedades.

Se añadió triacetina pura en diferentes concentraciones a biodiésel producido a partir de aceite de girasol, con objeto de observar los posibles cambios en el cloud point y el pour point.

En otra prueba, se añadieron al biodiésel acetatos de glicerina obtenidos previamente por reacción de acetato de metilo con glicerina pura.

4. RESULTADOS

En este apartado se muestra el proceso de puesta en marcha del equipo instrumental, los resultados obtenidos en los diferentes análisis de cloud point y pour point realizados durante el presente proyecto, así como los resultados cromatográficos.

4.1. PUESTA EN MARCHA

Como dicta la norma, el baño refrigerante debe de disponer de un soporte para colocar las camisas donde se introducen los tubos de ensayo. En un primer momento se colocó un soporte metálico con cuatro orificios para colocar los tubos y uno adicional para introducir un sistema de agitación. Sin embargo este soporte presentó ciertos inconvenientes.

En primer lugar su tamaño era demasiado pequeño, de manera que gran parte del baño no quedaba cubierto, con las pérdidas de calor que ello conlleva. De la misma manera, al estar fabricado de un material metálico, no conseguía aislar de la forma deseada.

Como consecuencia de esto, se decidió fabricar un nuevo soporte que mejorase las condiciones de medida. Los materiales seleccionados son el cartón y la lana de vidrio. Se emplea un cartón que cubra la mayor superficie posible del baño, teniendo en cuenta que debe dejarse un determinado espacio para introducir el dedo frío. En él se realizaron los agujeros necesarios para introducir las cubetas, así como otro para introducir el termopar que lleva el sistema de enfriamiento, y uno último para colocar un sistema de agitación. Se recubrió con lana de vidrio, debido a su conocido poder aislante. Para conseguir una mejor fijación se envuelve todo ello con papel de plástico transparente.

A partir de esta idea se llevaron acabo las modificaciones necesarias para el correcto funcionamiento del soporte.

Tal como se ha comentado, el soporte obtenido posee un orificio extra para colocar un sistema de agitación. La norma no lo exige pero va a favorecer la consecución de una temperatura lo más homogénea posible en el baño, de manera que los tubos de ensayo tengan una temperatura similar. El agitador se colocó en la parte central del soporte, con los cuatro tubos colocados a su alrededor.

Una vez realizadas estas modificaciones, en la siguiente figura se muestra el resultado final.



Figura 9: Equipo de medida

Los experimentos realizados posteriormente confirmaron el buen funcionamiento del equipo experimental, en lo que respecta al mantenimiento y control de la temperatura.

4.2. CROMATOGRAFÍA

El análisis cromatográfico es el primer paso para el análisis de los resultados, ya que va a proporcionar información acerca de la composición de las distintas muestras de biodiésel.

Existen tres tipos de ésteres: saturados, monoinsaturados, y poliinsaturados. Los ésteres saturados, sin dobles enlaces, son los que más influencia tienen sobre las propiedades frías del biodiésel. Se designan mediante el número de carbono correspondiente al éster seguido de un cero ($n^{\circ} \text{C}: 0$). Al no poseer dobles enlaces, estas moléculas son menos compactas y proporcionan al biodiésel unos puntos de enturbiamiento y congelación más altos. Por su parte, los dobles enlaces que poseen los ésteres insaturados crean el efecto contrario sobre estos puntos.

En el anexo III aparecen las tablas que muestran las concentraciones de cada uno de los componentes de las diferentes muestras de biodiésel, obtenidas mediante el uso del cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS).

En la siguiente gráfica aparece detallado el cromatograma de la muestra de biodiésel MM1, obtenida a partir de aceite de girasol y utilizando como alcohol metanol. En el eje de ordenadas se representa la señal que recibe el detector, que normalmente suelen ser intensidades (A, pA). El eje de abscisas representa el tiempo de análisis en minutos, que está determinado por la rampa de temperatura seleccionada para el análisis de las muestras.

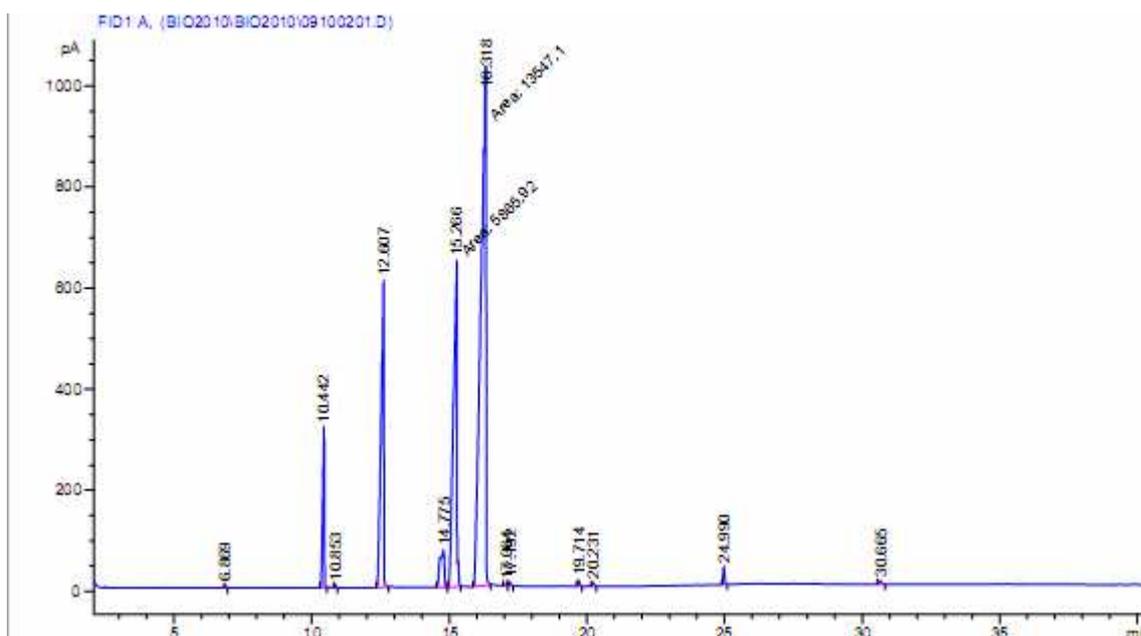


Figura 10: Cromatograma correspondiente al biodiésel producido a partir de aceite de girasol y metanol.

La distribución de picos que ha sido ampliada para mostrar con mayor claridad los picos más representativos.

Tabla 11: Compuestos más relevantes

Compuesto	Fórmula	Tiempo (min.)
Palmitico	16:0	10,44
Heptadecanoato de metilo (patrón)	17:00	12,61
Esteárico	18:0	14,77
Oleico	18:1	15,26
Linoleico	18:2	16,32

4.3. RESULTADOS DEL BIODIÉSEL PRODUCIDO CON METANOL

Los resultados obtenidos de las muestras de biodiésel de metanol aparecen en la tabla 12. Tal como se mencionó en apartados anteriores, los análisis del POFF fueron realizados fuera de la Universidad, concretamente en la empresa Bioarag.

Todos los análisis fueron hechos por duplicado, y como puede observarse, los resultados son similares en la mayoría de los casos, estando dentro del margen de error del proceso de medida los valores que difieren en alguna unidad.

Los valores de POFF y PP están muy cerca en todos los casos, debido a que los fenómenos que se producen en ambos procesos de medida son similares. En ambos se produce la formación de sólidos estables

Como muestra la tabla, los valores más bajos de CP, POFF, y PP, corresponden a las muestras de biodiésel de colza ó cártamo, que presentan un porcentaje de saturados más bajo que el resto. Debido a estas buenas propiedades frías, el aceite de colza es el más empleado en países nórdicos, donde se alcanzan temperaturas muy bajas.

El POFF es el valor tenido en cuenta por la norma europea UNE EN 14214 para determinar si un biodiésel es apto o no para ser utilizado. Esta norma permite fijar a cada país sus propios límites en este aspecto. En España el valor máximo permitido de POFF por el Real Decreto 1700/2003 en invierno es de -10°C , mientras que en verano éste desciende a 0°C . De esta manera, solo podrían ser utilizados en periodo de invierno el biodiésel de colza, cártamo, y mezclas de ellos, así como el biodiésel obtenido a partir de aceite de semillas. Por su parte, no habría problema en utilizar cualquiera de los restantes durante verano. En países del norte de Europa la legislación es más estricta. Por ejemplo en Alemania, la norma DIN V 51606 limita el POFF máximo en invierno a -20°C , de manera que las muestras de biodiésel analizadas no podrían ser utilizadas.

Tabla 12: Muestras metanol

Código	Aceite	Mezcla	CP (° C)	POFF (° C)	PP (° C)
MM1	Girasol		0	-6	-7
MM1	Girasol		0	-6	-6
MM2	Oliva		-2	-7	-6
MM2	Oliva		-2	-7	-5
MM3	M1	50 % G+50 % O	-3	-7	-6
MM3	M1	50 % G+50 % O	-3	-7	-6
MM4	Colza		-4	-13	-14
MM4	Colza		-5	-13	-14
MM5	Cártamo		-4	-12	-13
MM5	Cártamo		-4	-12	-11
MM6	M2	50%Co+50%Ca	-4	-13	-14
MM6	M3	50%Co+50%Ca	-4	-13	-13
MM7	M3	50 %Co+50 %G	-2	-12	-12
MM7	M3	50 %Co+50 %G	-2	-12	-11
MM8	M4	50 % O+50 % G	-3	-9	-5
MM8	M4	50 % O+50 % G	-3	-9	-5
MM9	M1	50 % G+50 % O	-2	-9	-6
MM9	M1	50 % G+50 % O	-2	-9	-6
MM10	M1	50 % G+50 % O	-3	-9	-6
MM10	M1	50 % G+50 % O	-3	-9	-6
RMF	Semillas		-4	-5	-14
RMF	Semillas		-4	-5	-16
RMG	Soja		-2	-5	
RMG	Soja		-2	-5	
RMH	Plantas		-5	-14	-17
RMH	Plantas		-5	-14	-17

G: Girasol. O: Oliva. Co: Colza. Ca: Cártamo

A continuación aparecen unas gráficas comparativas, donde puede verse la tendencia del CP, POFF, y PP, en relación con el porcentaje de ésteres saturados existentes en su composición.

Los datos obtenidos en este proyecto servirán para llevar a cabo un modelado de estas propiedades, donde las tendencias que se observan en las siguientes gráficas deberán ser estudiadas más a fondo.

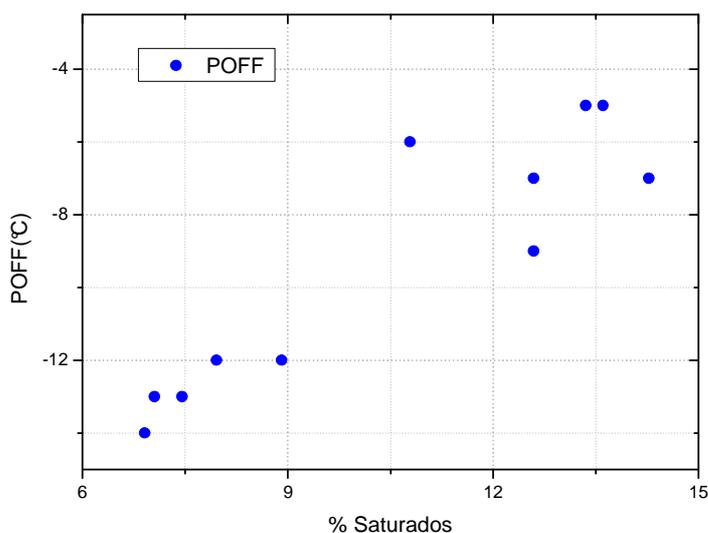


Figura 11: Evolución del POFF

En esta gráfica se observa una dependencia lineal entre el POFF y la cantidad de saturados. Como se ha dicho, cuanto menor es el porcentaje de saturados, más bajos son los valores del POFF. Además puede decirse que cuando la cantidad de saturados es más elevada se produce una clara dispersión de los datos posiblemente debida a que la formación de cristales se dificulta al existir una mayor cantidad de ésteres saturados, y por tanto la medición se hace más complicada.

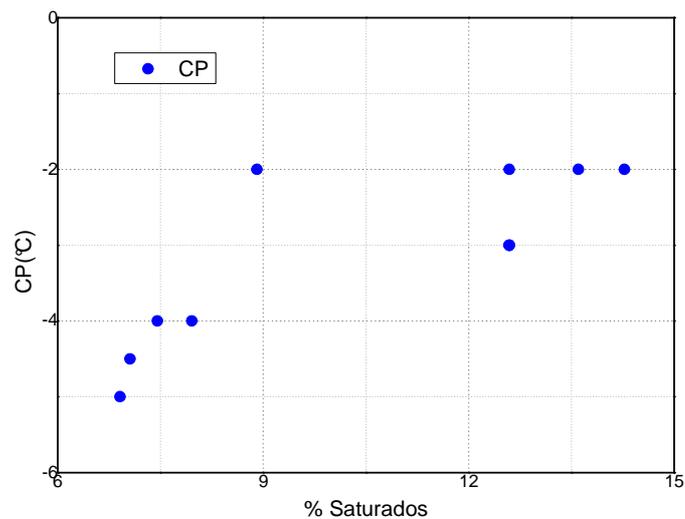


Figura 12: Evolución del CP

En este caso, la dependencia del CP con el porcentaje de saturados es menor aunque sigue existiendo. El posible motivo de esta menor linealidad radica en el proceso de medida, más subjetivo y complicado de visualizar. Es más difícil observar el momento en que comienza a aparecer la primera nube de parafina en el fondo del tubo de ensayo, que el momento en que se congela por completo la muestra, como ocurre en la medida del PP. Sin embargo, la norma es la que dicta el proceso de medida, y hay que remitirse a ello.

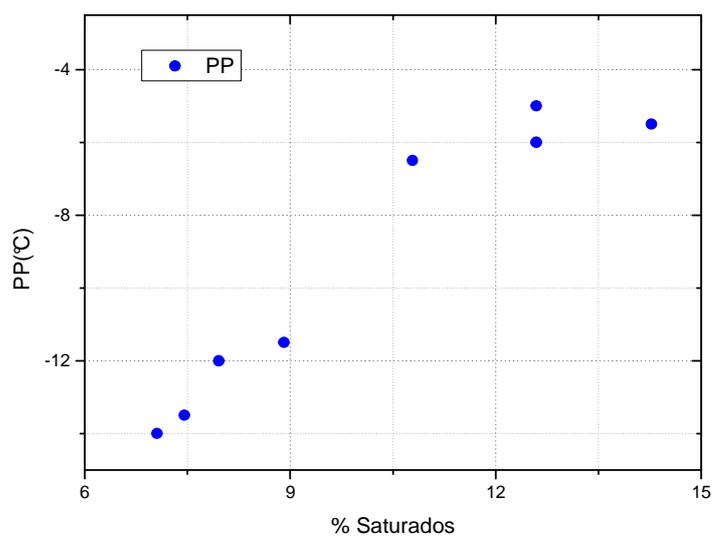


Figura 13: Evolución del PP

En esta última gráfica se observa una tendencia claramente lineal y la dispersión de los datos no es tan grande. El motivo reside en que la visualización del PP resulta más precisa y sencilla dada la metodología que dicta la norma. De nuevo, los valores más bajos de PP coinciden con las muestras con menor porcentaje de ésteres saturados.

4.4. RESULTADOS DEL BIODIÉSEL PRODUCIDO CON METANOL

En la tabla 13 se encuentran los resultados correspondientes a las muestras de etanol. Los análisis del POFF también se realizaron en la empresa Bioarag.

Tabla 13: Muestras etanol

Código	Aceite	CP (° C)	POFF (° C)	PP (° C)
REA	Girasol	0	-4	-9
REA	Girasol	0	-4	-9
REB	Oliva	0	-1	-7
REB	Oliva	0	-1	-7
REC	Colza	-5	-14	-20
REC	Colza	-5	-14	-20
RED	Cártamo	-3	-11	-14
RED	Cártamo	-3	-11	-14
REE	Soja	0	-8	-9
REE	Soja	0	-8	-9
REF	Semillas	2	-8	-9
REF	Semillas	0	-8	-9
REG	Plantas	-1	-13	-18
REG	Plantas	-1	-13	-18
REH	Cacahuete	15	8	6
REH	Cacahuete	15	8	6
REI	50 % G+50 % O	6	-8	-8
REI	50 % G+50 % O	7	-8	-8

G: Girasol. O: Oliva

En las siguientes gráficas puede verse la tendencia del POFF, CP y PP, en relación con el porcentaje de ésteres saturados existentes en su composición.

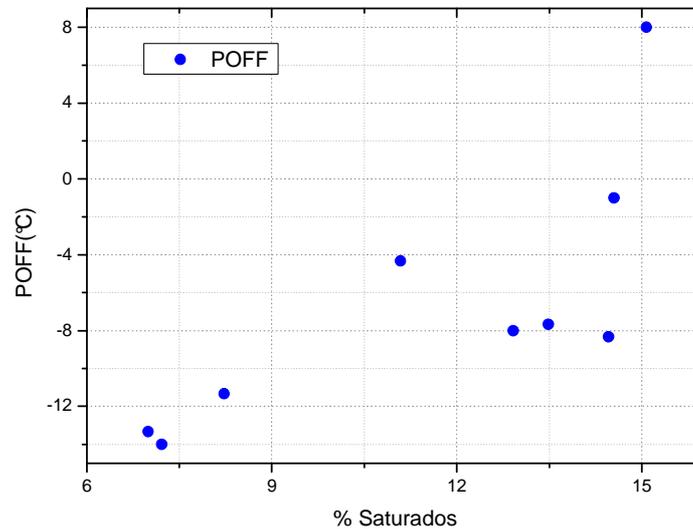


Figura 14: Evolución POFF

En esta primera gráfica, se observa una tendencia de aumento del POFF con el aumento del porcentaje de saturados totales. Sin embargo, la dispersión de los datos hace pensar que existen dependencias especiales de estas propiedades con la concentración o presencia de algunos ésteres en particular, o bien con la interacción de los mismos.

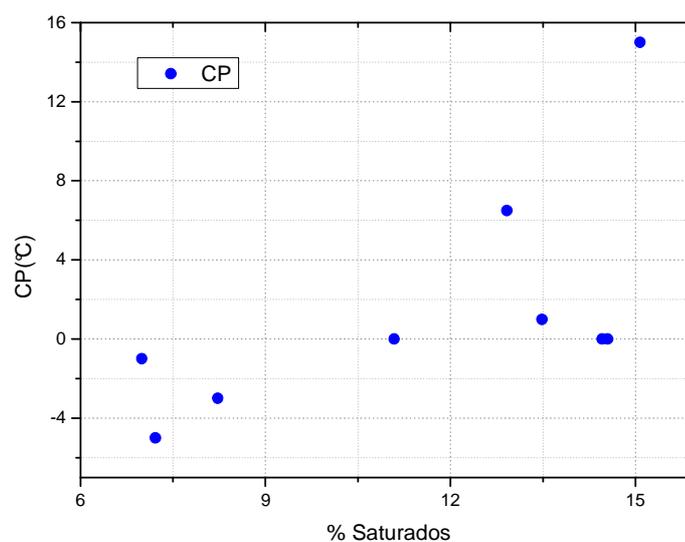


Figura 15: Evolución CP

Existe una gran dispersión de los datos. Se observa un aumento leve del CP con la cantidad de saturados total pero varios puntos no siguen esta tendencia. Este fenómeno puede explicarse por la diferente influencia de los esteres saturados. El contenido de esteres saturados de alto peso molecular como los C20:0 o C24:0 podría tener un efecto mayor que los típicamente mayoritarios; C16:0 y C18:0. Este fenómeno debe ser estudiado en profundidad mediante un análisis ANOVA de los datos para establecer las influencias de cada ester en las propiedades estudiadas.

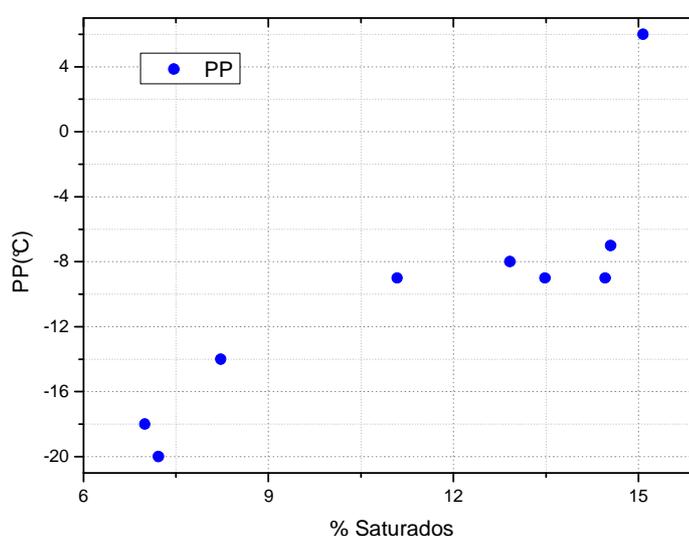


Figura 16: Evolución PP

En este caso, la dependencia es mas acusada exceptuando el dato correspondiente al aceite de cacahuete en el cual la presencia de mayores cantidades de esteres de alto peso molecular como el C 22 puede ser la causa de la discrepancia con los anteriores biodieseles.

En todos los casos se desvela como necesario un análisis en profundidad de los datos mediante un tratamiento estadístico avanzado que permita descomponer y analizar las influencias de cada ester por separado así como de posibles interacciones que expliquen los datos obtenidos.

4.5. COMPARACIONES METANOL / ETANOL

En este apartado se han realizado tres gráficas que comparan los valores obtenidos de CP, POFF, y PP, en función del alcohol empleado en su producción.

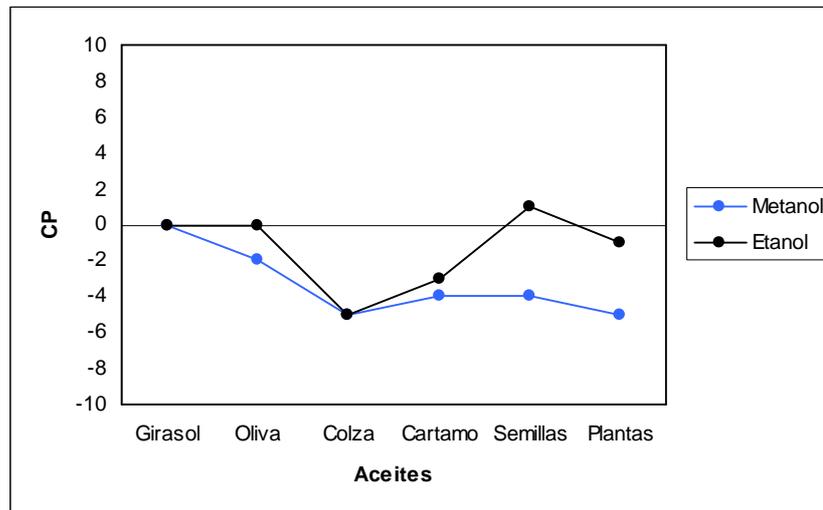


Figura 17: Comparación CP

En esta primera gráfica puede observarse una tendencia que muestra unos valores de cloud point más bajos en las muestras de metanol que en las de etanol.

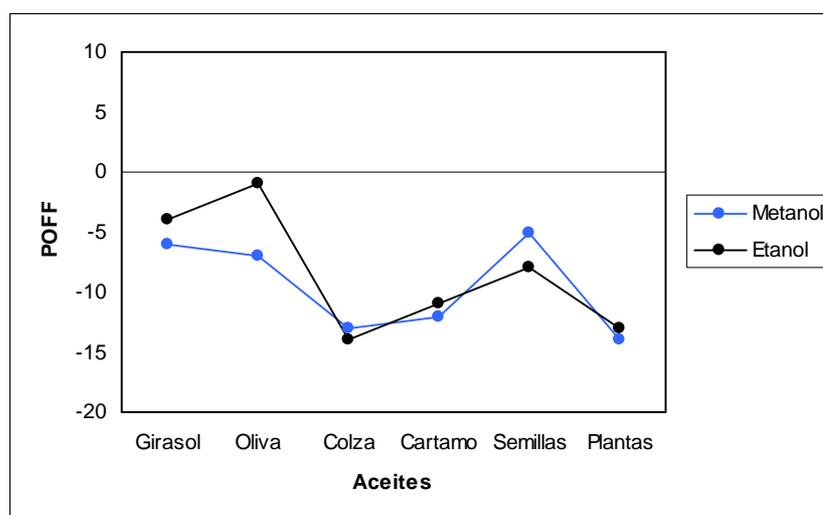


Figura 18: Comparación POFF

En lo que respecta al POFF, los resultados muestran una tendencia parecida a la observada en el CP, con valores menores en las muestras de metanol, para la mayor parte de las condiciones ensayadas.

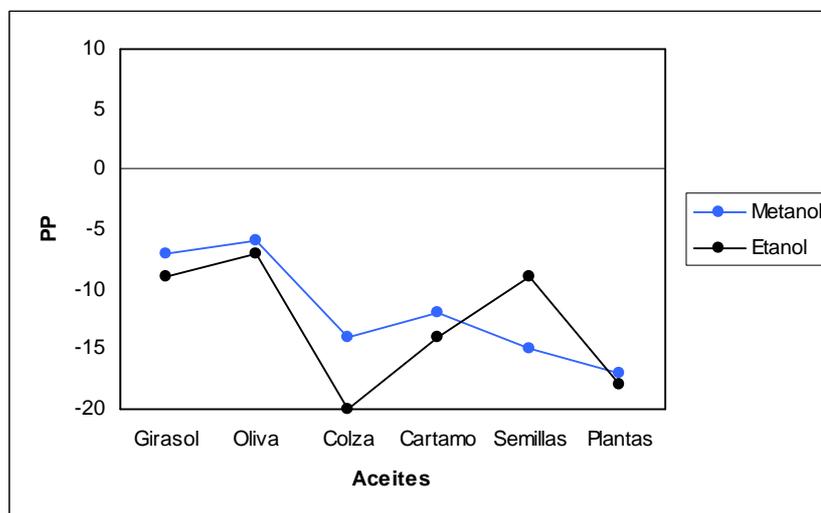


Figura 19: Comparación PP

En la última gráfica, los resultados revelan que con el uso del etanol se consigue bajar el PP del biodiésel. Éste es un hecho significativo, ya que el uso de etanol permitiría mejorar las propiedades frías del biodiésel, y así minimizar el problema de su uso en zonas donde se alcancen temperaturas muy bajas. De todas formas, esta tendencia debería de ser estudiada más exhaustivamente antes de sacar conclusiones. Cabe destacar el biodiésel producido a partir de aceite de colza, que alcanza un PP de -20°C .

4.6. EFECTO DEL SECADO

Tal como se comentó en su momento, la visualización del pour point y del cloud point puede verse afectada por la presencia de trazas de agua que dificulten su observación. Se realizaron determinaciones de una misma muestra seca y sin secar, como aparece en la tabla 14, obteniéndose resultados idénticos.

Tabla 14: Prueba secado

Código	Aceite	Seco / No seco	CP
MM1	Girasol		0
MM1	Girasol	Seco	0
MM2	Oliva		-2
MM2	Oliva	Seco	-2

Si bien es cierto que en la muestra que no fue secada aparecía una ligera turbidez a lo largo de todo el tubo de ensayo debida al agua, esto no impedía la correcta determinación del punto final.

**Figura 20:** Muestra seca**Figura 21:** Muestra con agua

Finalmente, para mejorar las condiciones de visualización, se optó por secar todas las muestras antes de llevar a cabo las determinaciones.

4.7. DEGRADACIÓN DE LAS MUESTRAS

Otro aspecto que se tuvo en cuenta fue la posible degradación del biodiésel debido a un largo tiempo de almacenamiento. Se comprobó si este hecho afectaba a las propiedades frías de las muestras.

Se compararon los resultados de cloud point y pour point de muestras producidas aproximadamente seis meses antes con muestras recién obtenidas.

Los resultados de cloud point obtenidos fueron idénticos en ambos casos. Por su parte, los valores de pour point son mayores en las muestras frescas. En todo caso, la diferencia es únicamente de un grado de manera que queda dentro del margen de error propio de la medida.

Tabla 15: Muestras almacenadas 6 meses

Código	Aceite	CP	PP
MM1	Girasol	0	-7
MM2	Oliva	-2	-6
MM3	50 %G+50 %O	-3	-6

Tabla 16: Muestras obtenidas recientemente

Código	Aceite	CP	PP
RA1	Girasol	0	-6
RA2	Oliva	-2	-5
RA3	50 %G+50 %O	-3	-5

4.8. ADITIVOS

La tabla 17 muestra los resultados obtenidos en las mezclas dopadas con triacetina pura comercial. Existen artículos publicados que hablan de este aditivo como uno de los utilizados para mejorar las propiedades frías del biodiésel. [28] Sin embargo, en los experimentos que realizamos en nuestro sistema experimental no se observó ningún cambio, debido probablemente a que las proporciones en que fue añadida eran demasiado bajas.

Tabla 17: Mezclas dopadas con triacetina

% Triacetina	CP	PP
0	0	-6
0,25	0	-6
0,5	0	-6
0,75	0	-6
1	0	-6

Por otro lado, en la tabla 18, si que se pueden observar resultados más relevantes. La reacción de glicerina con acetato de metilo da lugar a una mezcla de acetatos de glicerina (mono-, di-, tri-), que si que consiguen bajar los valores de cloud point y de pour point sensiblemente. Esta mejora observada, ha hecho que se considere la necesidad de realizar un estudio más detallado sobre este tipo de aditivos.

Tabla 18: Mezclas dopadas (acetatos de glicerina)

Código	Aceite	CP	PP
M10	Girasol	-2	-7
M10B	Girasol + aditivo	-5	-10

5. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas tras la realización del presente proyecto, así como posibles líneas futuras de investigación dentro del ámbito de la producción de biodiésel.

En lo referente a los objetivos marcados al comienzo de este proyecto, decir que se han cumplido de manera satisfactoria.

➤ Se ha llevado a cabo la puesta en marcha de un equipo instrumental para la determinación de cloud point y pour point de muestras de biodiésel.

➤ El equipo instrumental ha permitido la realización de las medidas de cloud point y pour point de las muestras de biodiésel dentro de las especificaciones marcadas en la norma. Para ello se introdujeron una serie de modificaciones en el equipo con objeto de optimizar el proceso de medida.

➤ Los resultados de cloud point y pour point obtenidos son repetitivos y reproducibles.

➤ Se ha determinado observado una fuerte dependencia, que resulta ser lineal para la mayor parte de los casos, entre las propiedades frías y el porcentaje de esteres saturados.

Es importante destacar que los resultados muestran uno de los principales inconvenientes que presenta el biodiésel, que no es otro que sus pobres propiedades frías. Como se ha visto a lo largo de este proyecto, los puntos de enturbiamiento y congelación de muchas de las muestras de biodiésel son altos. Este hecho impide su uso directo en zonas donde se alcancen temperaturas bajas. El uso de aditivos, como los empleados en el presente proyecto, suponen una opción para mejorar estas propiedades.

La adición de triacetina pura no produjo mejora alguna en las propiedades frías del biodiésel, lo que si se consiguió con la adición de una mezcla de mono-, di-, y triacetatos de glicerina.

Por otro lado, refiriéndonos a las diferencias existentes entre el uso de metanol o el uso de etanol en la producción de biodiésel, los resultados no son demasiado aclaratorios. Los valores de CP y POFF son inferiores en el caso de las muestras con metanol, mientras que el PP es menor con el uso de etanol.

Dicho esto, la línea de investigación a seguir parece evidente. Debe de encontrarse la forma de mejorar las condiciones de flujo del biodiésel a bajas temperaturas. Debido a las mejoras que la mezcla de acetatos de glicerina produce en estas propiedades, tal como muestran las pruebas realizadas, una de las líneas por donde se debería seguir trabajando sería en el estudio de estos aditivos. La manera de optimizar su proceso de obtención, o la proporción en que debe de añadirse al biodiésel, podrían ser motivos de estudio.

Finalmente señalar que los datos obtenidos suponen una gran fuente de información que será utilizada en la etapa previa al modelado del proceso de producción de biodiésel, permitiendo obtener modelos matemáticos de las propiedades analizadas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vicente G., A. J., Ed. (2001). Biodiésel; Una alternativa real al gasóleo mineral. *Ingeniería Química*. 377 (3), 135-145
- [2] Ongallo, E. G., M.J.B. Acebal, and J.X. Bernat (2007). "Planta de biodiésel de Elda (Alicante). Producción a partir de aceites vegetales.
- [3] EurObserver, *Biofuels Barometer*. 2009 nº 192
- [4] Europa, Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de Mayo acerca del fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. 2003. p. 42-46.
- [5] Fangui, M. and A.H. Milford, Biodiésel production: a review *Biosource Technology*. 1999
- [6] Clarimón, L., C. Fernández, and B. Sánchez. Informe sobre el empleo de combustibles renovables. Biodiésel. Informe sobre el empleo de combustibles renovables. Biodiésel2005 [cited; 1-28]. Available from: http://www.istas.net/ecoinformas/web/gestion/estructuras/_3080.pdf.
- [7] Catoire, L., S. Paulmier, and V. Naudet, Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006. 35(1): p. 9-14
- [8] APPA Biocarburantes (Asociación de productores de energías renovables).
- [9] *The Great Global Warming Swindle*.
- [10] Guggenheim, D., *An Inconvenient Truth*. 2006.
- [11] Camús, J.M.G. and J.A.G. Laborda, Informe de Actuación "Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol". 2008: p. 23-33.

- [12] Kafarov, V., K. Ojeda, and E. Sánchez, Diseño de producción conjunta biodiésel - bioetanol, in Revista Energía y Computación. 2006, Universidad Industrial de Santander: Colombia. p. 9-14.
- [13] Costa, B.O.D., M.L. Pisarello, and C.A. Querini, Procesos de Producción de Biodiésel: Uso de Materias Primas Alternativas y de Alta Acidez, in Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero: Santa Fe, Argentina
- [14] García, J.M. and J.A. García, Biocarburantes Líquidos: Biodiésel y Bioetanol. 2006, Universidad Rey Juan Carlos del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). Universidad de Alcalá. Madrid, España.
- [15] Aracil, J., Proceso UCM de producción de Biodiésel, in Laboratorio de Procesos Químicos y Bioquímicos Integrados Universidad Complutense de Madrid: Madrid. España.
- [16] Ma, F., L.D. Clements, and M.A. Hanna, The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresource Technology*, 1999. 69(3): p. 289-293.
- [17] Kulkarni, M. G. and A. K. Dalai (2006). Waste Cooking Oil An Economical Source for Biodiesel: A Review. 45: 2901-2913.
- [18] Ma, F. and M.A. Hanna, Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 1999. 70(1): p. 1-15.
- [19] Vicente, G., et al., Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. 2005. 44(15): p. 5447-5454.
- [20] Millán, J.L., Soluciones al cambio climático: Producción de Biodiésel. *Entaban Econergéticas*. Zaragoza, 2007.
- [21] Camús, J.M.G. and J.A.G. Laborda, Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol., in Círculo de innovación de Tecnologías Medioambientales y

- Energía (CITME). 2006, Universidad Rey Juan Carlos de Alcalá: Comunidad de Madrid. p. 76-91.
- [22] Encinar, J.M., J.F. González, and A. Rodríguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. Fuel Processing Technology, 2007. 88(5): p. 513-522.
- [23] Gui, M.M., K.T. Lee, and S. Bhatia, Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. The Journal of Supercritical Fluids, 2009.
- [24] Costa, B.O.D., M.L. Pisarello, and C.A. Querini, Procesos de Producción de Biodiésel: Uso de Materias Primas Alternativas y de Alta Acidez, in Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero: Santa Fe, Argentina
- [25] Catoire, L., S. Paulmier, and V. Naudet, Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2006. 35(1): p. 9-14
- [26] Purnanand Vishwanathrao Bhale, Nishikant V. Deshpande, Shashikant B. Thombre. Improving the low properties of biodiesel fuel. 2008. p.794-800
- [27] Rushang M. Joshi, Michael J. Pegg, 2006, Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures.
- [28] A. Kleinova, J. Paligova, M. Vrbova, J. Mikulec² and J. Cvengros. Cold flow properties of fatty esters. 2007 p. 390-392
- [29] Dunn, R.O. and Bagby, M.O., 1995, Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends, J Amer Oil Chem Soc, 72: 895–904
- [30] Shiro Saka *, Yohei Isayama , 2009, A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate.

ANEXOS

ANEXO I: MÉTODO EXPERIMENTAL

Medida de la acidez

Se trata de la determinación de los ácidos grasos libres presentes en el aceite. El contenido en ácidos grasos libres se determina mediante la acidez, expresada en porcentaje de ácido oleico. La medida de la acidez refleja la cantidad de ácidos grasos hidrolizados de los triglicéridos.

FFA es el porcentaje en peso de los ácidos grasos expresado como ácido oleico.

Valor ácido son los mililitros de NaOH requeridos para la neutralización de los ácidos grasos presentes en 100 gramos de grasa o aceite.

En muestras que no contienen otros ácidos más que los ácidos grasos libres, el FFA y el valor ácido se pueden convertir uno en el otro utilizando un factor de conversión, como muestra la siguiente ecuación:

$$\% \text{ FFA (oleico)} \times 1,99 = \text{valor ácido}$$

Procedimiento

Se añaden 4 ml de aceite en un erlenmeyer y se pesan en una balanza, a continuación se añaden 40 ml de alcohol isopropílico medido en una probeta, se agita para que el aceite se disuelva completamente en el alcohol, a continuación se añaden 5 gotas de fenolftaleína como indicador y se procede a su valoración con una disolución de hidróxido sódico 0,025N.

El isopropanol debe neutralizarse en el momento de su utilización antes de añadirlo sobre el aceite con la disolución de hidróxido sódico en presencia de 3 gotas de fenolftaleína.

Cálculo

La acidez, expresada en porcentaje en masa de ácido oleico se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ FFA (oleico)} = \frac{VxNx282}{W} x 100$$

Donde:

% FFA Porcentaje de ácidos grasos libres, expresado como ácido oleico (g/100 g);

V Volumen de NaOH en la valoración (l);

N Normalidad verdadera de la disolución de NaOH (mol/l);

282 Peso molecular del ácido oleico (g/mol);

W Peso de la muestra (g).

Reacción esterificación

La reacción de esterificación se lleva a cabo en la instalación mostrada en la figura 8.

En primer lugar se pesan 500 g de aceite en un vaso, y se añaden al reactor colocado ya sobre la manta calefactora, a continuación se pone el agitador, se cierra el reactor y se coloca el termopar y el condensador, por el que circula refrigerante a 4 °C, entonces se conecta la manta y el agitador para que se empiece a calentar el aceite hasta la temperatura de 60 ° C, que es la temperatura a la que se va a llevar a cabo la reacción.

Por otro lado, en un vaso se pesa el metanol, entorno a 40 g, en una balanza granataria, a continuación se añade al vaso con el metanol 1,5 ml de ácido sulfúrico medido en pipeta y se coloca en la placa calefactora mientras se calienta y se agita para su correcta mezcla.

Cuando la mezcla alcohol más catalizador está entorno a los 50 ° C y el aceite ya ha alcanzado la temperatura de 60 ° C, se añade la mezcla al reactor poco a poco a través del dispensador.

La reacción de esterificación se deja durante 2 horas a temperatura constante de 60 °C.

Pasado el tiempo de reacción, se realiza un lavado de los productos obtenidos con glicerina pura a 60 ° C, este lavado tiene como finalidad la extracción de posibles impurezas que se han quedado en los productos.

El lavado se realiza con 150 gramos de glicerina para todas las muestras, como cantidad fija y con el reactor abierto a la atmósfera, además se cambia la varilla del agitador por otra rígida de metal. Se pesa la glicerina en un vaso en la balanza y a continuación se calienta en la placa hasta la temperatura de 60 ° C con agitación, una vez alcanzada la temperatura se añade al reactor.

El lavado se realiza durante 30 minutos con agitación fuerte y a temperatura constante de 60 ° C, pasado el tiempo de lavado, se pasa todo el contenido del reactor a un decantador de vidrio y se deja decantar durante 6 horas a temperatura ambiente para su separación.

Pasado este tiempo, se recoge la fase superior que está constituida principalmente por los ésteres metílicos formados y el aceite que ha quedado sin reaccionar en un matraz redondo y se lleva la muestra al rotavapor para evaporar el agua que se ha podido formar en la reacción de esterificación para que no interfiera luego en la reacción de transesterificación.

En el rotavapor se mantiene la muestra durante 105 minutos, en las condiciones recomendadas por el fabricante para la eliminación de diferentes disolventes, en el caso del agua, 40 ° C y 72 mbar de vacío.

Reacción de transesterificación

La reacción se lleva a cabo en la instalación experimental mostrada en la figura 8.

En primer lugar, se pasa el aceite obtenido de la reacción de esterificación que está en el rotavapor al reactor, a continuación se pone el agitador, se cierra el reactor y se conecta el termopar para que el aceite se vaya calentando hasta 60 ° C y se conecta el refrigerante.

Por otro lado, se pesan 101 gramos de metanol en un vaso de precipitados de 250 ml, a continuación se añade al vaso con el metanol el peso necesario de NaOH para cada aceite, y se coloca en la placa calefactora mientras se calienta y se agita para su correcta mezcla.

Cuando el aceite ya ha alcanzado la temperatura de 60 ° C, se añade la mezcla de alcohol más catalizador al reactor poco a poco a través del dispensador, conforme se añade la mezcla se observa un cambio de color del aceite.

La reacción de transesterificación se deja durante 90 minutos a temperatura constante de 60 ° C.

Pasado el tiempo de reacción, todo el contenido del reactor se transvasa a un embudo decantador dónde se van a separar las fases durante 12 horas a temperatura ambiente.

A los pocos minutos de comenzar la decantación ya es posible distinguir las dos fases que constituyen este líquido, sin embargo se deja durante 12 horas para una mejor separación. La glicerina, más densa, queda en la parte inferior y el biodiésel en la parte superior como se puede observar en la figura 3.4.



Figura 22: Fotografía de las dos fases: biodiésel y glicerina.

Las dos fases se guardan por separado en sendos botes de plástico. La separación de estas dos fases se hace con cuidado para evitar que restos de glicerina se queden con el biodiésel.

Lavado del biodiésel

En primer lugar se lleva a cabo la separación de la glicerina formada por decantación. En esta primera separación se retiran una parte importante de los contaminantes, ya que la mayor parte de las sustancias polares se eliminan junto con la glicerina en la parte inferior del decantador.

Posteriormente la fase de interés se pasa por el rotavapor con el fin de eliminar el alcohol, metanol o etanol, que pueda quedar

Luego una serie de lavados (hasta que el agua de lavado salga transparente) en el mismo decantador, agitando con agua destilada caliente y acidulada $\text{pH} \approx 2$ (relación en peso 1:1 biodiésel-agua), para la eliminación del exceso de catalizador y jabones (aquí se arrastra las sustancias más polares). La cantidad de ácido sulfúrico

añadido para acidular el agua es aproximadamente 1,5 g. El ácido reacciona con el exceso de catalizador y destruye el jabón que se haya podido formar. Luego es arrastrado con el agua de lavado.

ANEXO II: DETERMINACIÓN DEL POFF

Principio

La muestra se enfría en las condiciones prescritas por la norma y se aspira en una pipeta, con vacío controlado, a través de un filtro normalizado de malla metálica. El método se repite a intervalos de 1° C por debajo de la temperatura de inicio, mientras se continúa enfriando el combustible. Se prosigue el ensayo hasta que la cantidad de cristales de parafinas formados sea suficiente para disminuir o detener el flujo de manera que el tiempo necesario para llenar la pipeta sea superior a 60 s o el combustible no retorne completamente al vaso de ensayo antes de que aquél se haya enfriado 1° C más. Se anota la temperatura observada al empezar el último filtrado.

Equipo

El equipo utilizado es uno automático de la marca ISL modelo V181/230. Cumple con las especificidades requeridas para hacer la prueba y que aparecen en la norma.

Procedimiento

Se llena un vaso específico del aparato con 45 ml de muestra. Se introduce en el equipo y de forma automática realiza el análisis. El dato se muestra en el display del aparato que mediante un pitido marca el final de la prueba.

ANEXO III: RESULTADOS CROMATOGRAFÍA**Tabla 19:** Resultados muestras metanol

	MM-1	MM-2	MM-3	MM-4	MM-5	MM-6	MM-7	MM-8	MM-9	MM-10	RMF	RMG	RMH
C10:0													
C12:0													
C13:0													
C14:0	0,0625	0,0209	0,0422	0,0489	0,0714	0,0602	0,0563	0,0422	0,0422	0,0422	0,0676	0,0479	0,0321
C14:1													
C15:0													
C16:0	6,1354	10,5788	8,4101	4,5158	5,0763	4,718	5,2974	8,4101	8,4101	8,4101	10,0438	4,464	11,0132
C16:1	0,0791	0,7722	0,444	0,2389	0,1398	0,1799	0,1657	0,444	0,444	0,444	0,0801	0,22	0,1575
C17:0													
C17:1													
C18:0	3,681	3,1806	3,4389	1,6105	2,0283	1,8483	2,657	3,4389	3,4389	3,4389	2,9629	1,5437	1,7713
C18:1	26,6417	77,4195	51,7238	63,3611	76,5891	69,9859	44,7179	51,7238	51,7238	51,7238	24,5975	62,0881	30,266
C18:2	61,8964	6,1915	34,3133	19,2973	14,4202	16,9151	40,9662	34,3133	34,3133	34,3133	55,1841	19,319	55,0882
C18:3	0,2203	0,6849	0,4042	8,734	0,2021	4,5052	4,4595	0,4042	0,4042	0,4042	6,129	9,7391	0,7715
C19:0													
C19:1													
C20:0	0,241	0,3882	0,3143	0,5798	0,4602	0,5179	0,4102	0,3143	0,3143	0,3143	0,3107	0,566	0,4032
C20:1	0,1442	0,2384	0,1892	1,1047	0,2906	0,6929	0,623	0,1892	0,1892	0,1892		1,2716	0,2307
C20:2													
C20:3													
C20:4													
C22:0	0,664	0,1062	0,3868	0,2997	0,3224	0,3108	0,4889	0,3868	0,3868	0,3868	0,2179	0,2882	0,1329
C22:1					0,0757							0,2547	
C24:0	0,2083	0,4188	0,333	0,0993	0,1567	0,1236	0,158	0,333	0,333	0,333	0,4065	0,0824	0,1335
C24:1				0,11	0,1673	0,1421						0,1153	
Suma	99,974	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 20: Resultados muestras etanol

	REA	REB	REC	RED	REE	REF	REG	REH	REI
C10:0									
C12:0									
C13:0									
C14:0	0,0648		0,0509	0,0750	0,0748	0,0321	0,0479	0,0256	0,0424
C14:1									
C15:0									
C16:0	6,1201	10,7573	4,5483	5,0999	10,5754	11,0132	4,4640	7,9182	8,4829
C16:1	0,0802	0,7604	0,2465	0,1411	0,0910	0,1575	0,2200	0,0958	0,4619
C17:0									
C17:1									
C18:0	3,7651	3,0615	1,6365	2,1191	2,9561	1,7713	1,5437	1,8411	3,4952
C18:1	26,4670	77,5702	63,1398	76,7470	25,1978	30,2660	62,0881	56,1535	51,9789
C18:2	62,1566	6,2996	19,4485	14,2262	54,0506	55,0882	19,3190	26,1989	33,9826
C18:3	0,0675	0,5847	8,7473	0,1302	5,9800	0,7715	9,7391	0,2241	0,3318
C19:0									
C19:1									
C20:0	0,2461	0,3808	0,5814	0,4591	0,3270	0,4032	0,5660	0,9154	0,3132
C20:1	0,1405	0,2345	1,0900	0,2859	0,2171	0,2307	1,2716	2,0244	0,1896
C20:2									
C20:3									
C20:4									
C22:0	0,6947	0,1062	0,3004	0,3210	0,4073	0,1329	0,2882	2,7035	0,3884
C22:1				0,0758			0,2547	0,2283	
C24:0	0,1973	0,2447	0,0971	0,1504	0,1229	0,1335	0,0824	1,6712	0,1949
C24:1			0,1133	0,1694			0,1153		0,1381
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100