

# ANEXOS

## ANEXO 1: ESPECIFICACIONES DE NORMAS EN Y ASTM

**Tabla 4: Especificaciones de la Norma Europea EN 14214:2009+A1 para el biodiésel.**

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo <sup>a</sup> (Véase el capítulo 2)
		mínimo	máximo	
Contenido en FAME <sup>a</sup>	% (m/m)	96,5 <sup>b</sup>	–	EN 14103
Densidad a 15 °C <sup>c</sup>	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40 °C <sup>d</sup>	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	101	–	EN ISO 2719 <sup>e</sup> EN ISO 3679 <sup>f</sup>
Contenido de azufre	mg/kg	–	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Residuo carbonoso (sobre el 10% de residuo de la destilación) <sup>g</sup>	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Número de cetano <sup>h</sup>	–	51,0	–	EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	–	24	EN 12662 <sup>i</sup>
Corrosión de la tira de cobre (3 h a 50 °C)	clasificación	clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	horas	6,0	–	EN 15751 <sup>j</sup> EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	–	0,50	EN 14104
Índice de yodo	g yodo/100 g	–	120	EN 14111
Éster metílico de ácido linoléico	% (m/m)	–	12,0	EN 14103
Ésteres metílicos poli-insaturados (≥ 4 dobles enlaces)	% (m/m)	–	1,00	EN 15779
Contenido en metanol	% (m/m)	–	0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	–	0,80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos <sup>a</sup>	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	–	0,02	EN 14105 <sup>j</sup> EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	–	0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg	–	5,0	EN 14108 <sup>k</sup> EN 14109 EN 14538
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	–	5,0	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	–	4,0	EN 14107

  

Propiedad	Unidad	Límites en climas templados						Método de ensayo <sup>a</sup>
		Grado A	Grado B	Grado C	Grado D	Grado E	Grado F	
POFF	°C, máx.	+5	0	-5	-10	-15	-20	EN 116

  

Propiedad	Unidad	Límites en climas árticos					Método de ensayo <sup>a</sup>
		clase 0	clase 1	clase 2	clase 3	clase 4	
POFF	°C, máx.	-20	-26	-32	-38	-44	EN 116

<sup>a</sup> Véase también el apartado 5.6.1.

**Tabla 5: Especificaciones de la Norma Americana ASTM 6751 para el biodiésel.**

Propiedad	Unidad	Límites	Método de ensayo
Contenido en éster	% (m/m)	-----	EN 14103
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	-----	No aplicable
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	1,9 – 6,0	ASTMD445
Punto de Inflamación	°C	Mín. 130	ASTMD93
Contenido en azufre	mg/kg	Máx. 15/500	ASTM D5453/ASTM D4294
Residuo carbonoso	% (m/m)	Máx. 0,050 (muestra 100%)	ASTMD4530
Número de cetano	----	Mín. 47	ASTMD613
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	Máx. 0,020	ASTMD874
Contenido en agua	mg/kg	-----	No aplicable
Agua y sedimentos	% volumen	Máx. 0,050	ASTMD2709
Contaminación total	mg/kg	-----	No aplicable
Corrosión en lámina de cobre (3h/50 °C)	Clasificación	Máx. n° 3	ASTMD130
Estabilidad a la oxidación 110 °C	horas	Mín. 3,0	EN ISO 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx. 0,50	ASTMD664
Índice de yodo	g yodo/100 g	-----	No aplicable
Éster metílico de ácido linolénico	mg/kg	-----	No aplicable
Ésteres metílicos poliinsaturados	mg/kg	-----	No aplicable
Contenido en metanol	% (m/m)	Máx. 0,2	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-----	No aplicable
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-----	No aplicable
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-----	No aplicable
Glicerol libre	% (m/m)	Máx. 0,020	ASTMD6584
Glicerol total	% (m/m)	Máx. 0,24	ASTMD6584
Sales Metálicas (Na+K)	mg/kg	Máx. 5,0	EN 14538
Sales Metálicas (Ca+Mg)	mg/kg	Máx. 5,0	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	Máx. 10	ASTMD4951
Temperatura de destilación (90% recuperado)	°C	Máx. 360	ASTMD1160

## **ANEXO 2: INSTALACIÓN EXPERIMENTAL PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL**

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 entre los reactivos y el catalizador. 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 4º C procedente de un baño isoterma. 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.

El rotavapor se encuentra en el laboratorio del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente del Centro Politécnico Superior de Zaragoza, se trata de un sistema formado por los equipos que se detallan a continuación:

- Heidolph Instrument Laborota 4000.
- Büchi Vac V-500 (Bomba de vacío).
- Büchi Vacuum Controller V-800 (Controlador de vacío).
- Julabo ED (Dedo frío).
- Julabo F25 (Controlador temperatura dedo frío).

## **ANEXO 3: PUESTA EN MARCHA DEL EQUIPO DE MEDIDA**

En este apartado se describen las operaciones realizadas en el Trabajo Fin de Máster para la puesta a punto del equipo de medida del punto de enturbiamiento y punto de congelación de biodiésel.

En primer lugar se deben lavar los tubos de ensayo con mucho cuidado, evitando cualquier tipo de rayado ya que podría interferir en la visualización del punto final del ensayo posterior. Una vez lavados se secan completamente en la estufa. Es muy importante que los tubos estén bien secos antes de añadir la muestra para que no se produzcan ensayos erróneos.

Los tubos de ensayo llevan un anillo, en este caso de goma, a una altura específica para evitar el contacto directo 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 a una altura determinada. En el caso de la medida de cloud point, la parte inferior del termómetro debe tocar el fondo del tubo de ensayo. Por otro lado, en los ensayos de medida 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 completamente secas, que se colocan sobre el soporte. Éstas llevan un cilindro de corcho en el fondo para evitar el contacto directo entre el tubo y la superficie del fondo de la cubeta.

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.

## **ANEXO 4: ETAPAS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL**

### **Procedimiento de la reacción de transesterificación**

En primer lugar, se pesa el aceite sobre el reactor en la balanza, se pone el agitador, se cierra el reactor y se conecta el termopar para que el aceite se vaya calentando hasta 60 °C. Además se conecta el refrigerante para que se enfríe el sistema de condensación.

Por otro lado, se pesa el metanol en relación molar 6:1 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 180 minutos a temperatura constante de 60 °C. Pasado el tiempo de reacción, todo el contenido del reactor se trasvasa a un embudo decantador dónde se van a separar las fases a temperatura ambiente. La glicerina, más densa, queda en la parte inferior y el biodiésel en la parte superior como se puede observar en la figura 5.



**Figura 5: Fotografía de las dos fases: biodiésel y glicerina.**

La glicerina se guarda por separado en un bote de cristal bien identificado y se elimina la interfase formada, quedando en el decantador únicamente el biodiésel. La separación de estas dos fases se hace con cuidado para evitar que restos de glicerina se queden con el biodiésel. Posteriormente se le realizan lavados a dicho biodiésel.

## **Procedimiento del lavado de biodiésel por agitación**

El lavado se realiza en un decantador abierto a la atmósfera. En primer lugar, en un vaso de precipitados, se pesa la cantidad de agua necesaria para cada lavado, poniéndolo a calentar en la placa calefactora hasta que alcance la temperatura deseada. Posteriormente se le añade, con mucho cuidado y por las paredes del vaso, dos pipetas Pasteur de ácido sulfúrico para acidularla. Una vez mezclada, se añade al decantador donde se encuentra el aceite.

A continuación se realiza una leve agitación, intentando conseguir el máximo contacto, y se deja decantar de nuevo. Posteriormente se elimina la parte inferior y se repite el proceso hasta conseguir un agua de rechazo lo más limpia posible.

Después se procede a su separación, con cuidado cogiendo sólo la fase superior y se guarda la muestra para su posterior análisis, en un bote de cristal con su correspondiente etiqueta identificativa.

## **ANEXO 5: MEDIDA DE PROPIEDADES FRÍAS DE BIODIÉSEL**

### **Equipo instrumental requerido y puesta en marcha**

El equipo, según norma, debe estar compuesto de diversas partes que a continuación se detallan:

- Baño: Se utiliza un baño de refrigeración, mediante un anticongelante típico de automóvil, apropiado para la obtención de las temperaturas requeridas. Este debe disponer de un soporte para mantener firmemente las camisas en posición vertical. La temperatura del baño se controlará por medio de un termómetro, sumergido a la profundidad correcta dependiendo de la propiedad a medir, 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 cilíndricas de fondo plano, con 115 mm de altura y entre 44,2 y 45,8 mm de diámetro interno. Deben estar situadas en posición vertical en el baño refrigerante de forma que no sobresalgan más de 25 mm sobre el baño y deben 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 directo entre el tubo de ensayo y la camisa.
- 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 entre 115 mm a 125 mm. Deben de llevar una marca a una altura de  $54 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$  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 introducir y sostener el termómetro.

El baño refrigerante debe de disponer de un soporte para colocar las camisas donde se introducen los tubos de ensayo. Se fabricó un soporte empleándose cartón para cubrir la mayor superficie posible del baño, teniendo en cuenta que debe dejarse un determinado espacio para introducir el dedo frío. En dicho cartón se realizaron cuatro agujeros necesarios para introducir las cubetas, 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.

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.

El equipo que se empleó en el Trabajo Fin de Máster fue el siguiente:

- Baño: Equipo refrigerante P-Selecta, consta de un dedo frío que permite alcanzar temperaturas de hasta  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- 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.
- 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.

## **Determinación del punto de enturbiamiento**

Previamente al ensayo, la muestra debe llevarse a una temperatura al menos  $14^{\circ}\text{C}$  por encima del punto de enturbiamiento previsto, pero sin superar los  $49^{\circ}\text{C}$ .

Se enciende el sistema de enfriamiento, de manera que vaya bajando la temperatura del baño. Cada vez que la temperatura sea múltiplo de  $1^{\circ}\text{C}$ , se retiran los tubos de ensayo sin mover la muestra y se comprueba si se ha formado la nube de cristales en el fondo. Si aparecen estas nubes hay que tomar como punto de enturbiamiento un grado más de la temperatura que marca el termómetro 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 bastante la neblina debida al agua, de forma que la nube de parafina pueda percibirse fácilmente.

## **Determinación del punto de congelación**

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.

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 extrae el tubo de ensayo cuidadosamente de la camisa y se inclina lo necesario para averiguar mejor si hay un movimiento de la muestra. Se debe sujetar el recipiente en posición horizontal durante 5 segundos repitiéndose hasta que se alcance un punto en el cual el biodiésel no muestre movimiento. Por último, debe tomarse como punto de congelación un grado más de la temperatura que marca el termómetro del tubo en ese momento.

## **Secado de la muestra**

Se va añadiendo el desecante, en este trabajo se ha utilizado sulfato de magnesio, 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 suceda, 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 y preparada para ser medida.