

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

Y ELECTRICA



“DECREMENTO DEL PUNTO DE NIEBLA Y PUNTO DE FLUJO DEL  
BIODIESEL HECHO A BASE DE SOJA A TRAVÉS DEL USO DE ADITIVOS”

MONTERREY, NUEVO LEÓN

Por:

LUIS FERNANDO RODRÍGUEZ MARTÍNEZ

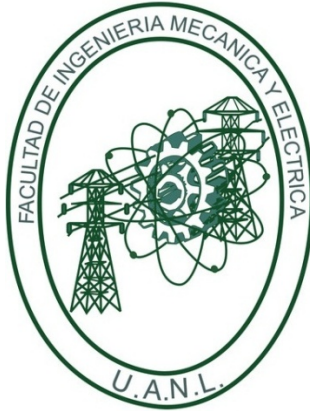
En opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en  
Energías Térmica y Renovable.

Marzo, 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

Y ELECTRICA



“DECREMENTO DEL PUNTO DE NIEBLA Y PUNTO DE FLUJO DEL  
BODIESEL HECHO A BASE DE SOJA A TRAVÉS DEL USO DE ADITIVOS”

MONTERREY, NUEVO LEÓN

Por:

LUIS FERNANDO RODRÍGUEZ MARTÍNEZ

En opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en  
Energías Térmica y Renovable.

Marzo, 2013



A mi familia

Siempre han sabido esconder su llanto tras una sonrisa

---

## AGRADECIMIENTOS

---

Doy gracias a Dios nuestro Señor, por la gran bendición de la vida que me ha concedido, y las oportunidades que ha puesto frente a mí.

A mis padres, César Jaime Rodríguez Sandoval y Sylvia Martínez Rodríguez, por el apoyo incondicional que me han brindado, así como por haber sabido esconder tras una sonrisa, noches enteras de llanto.

A mi hermana, quien siempre ha sabido decirme firmemente su punto de vista, y por sobre todo, hacerme poner los pies en la tierra cuando falta me hace.

A mis tíos, mis tías, primos y sobrinos; a todos ustedes les estaré por siempre agradecido, pues siempre buscan poderme sacar una sonrisa, aún y cuando ganas de reír no tengo.

A mis abuelos, que Dios los tenga en su santa gloria, gracias por permitirme tener a mis padres, y por tan gratos momentos que pase junto a ustedes.

A mis amigos, gracias por brindarme la oportunidad de convivir con ustedes, y por apoyarme siempre.

Dr. Simón Martínez Martínez, a usted le agradezco por permitirme ser parte de esta familia que nosotros llamamos maestría, y por apoyarme a abrirme las puertas para perseguir un sueño, el cual se ha vuelto realidad.

Dr. Fausto Alejandro Sánchez Cruz, por su gran exigencia la cual me ha ayudado a ser más perfeccionista en lo que hago, se lo agradezco.

Dr. Arturo Morales Fuentes, por su paciencia, sus consejos, y su guía en la realización de esta tesis. Por todo eso siempre le estaré agradecido.

A todo el personal docente de la maestría, a todos ustedes quienes siempre se dieron tiempo para explicarme lo que no entendía, y dedicarme un poco de su preciado tiempo para apoyarme a salir adelante. Gracias.

A todos los que participaron para hacer posible el proyecto USAID Duquesne – UANL: Expanding Capabilities in the Area of Renewable Energy and Energy Efficiency for Mexican Students, Faculty, Professionals and Businesses to Enhance Competitiveness in Mexico.

A todas aquellas personas a las que puedo llamar mi segunda familia y amigos, Dra. Mary McKinney, M.B.A. Brent Rondon, Dr. Stan Kabala, Dr. John Stolz, M.B.A. Gonzalo Manchego, y a todos aquellos que me impartieron clases durante mi estadía en Pittsburgh Pennsylvania.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por su apoyo con el proyecto número 103334, debido al mismo es que parte importante de ésta tesis se pudo realizar.

---

# ÍNDICE GENERAL

---

Resumen .....	VII
Capítulo 1	
Introducción.....	1
1.1 Biocombustibles.....	3
1.2 Obtención de aceite vegetal .....	5
1.3 Biodiesel .....	5
1.4 Propiedades en frío.....	8
1.4.1 Punto de Niebla.....	9
1.4.2 Punto de Obstrucción del Filtro en Frío .....	10
1.4.3 Punto de Flujo .....	11
1.5 Ventajas y desventajas de los biocombustibles.....	12
Capítulo 2	
Estado del Arte .....	15
2.1 Propiedades en frío de biodiesel según su origen.....	15
2.2 Métodos para mejorar las propiedades en frío. ....	16
2.3 Aditivos para mejorar propiedades en frío del biodiesel. ....	17
2.4 Aditivos comerciales .....	20
2.5 Poder calorífico superior de los biodiesel. ....	21
2.6 Métodos de Análisis.....	23

---

### Capítulo 3

Metodología.....	25
3.1 Selección de aditivos .....	25
3.1.1 Etanol y Keroseno como aditivos para mejorar las propiedades en frío .....	26
3.1.2 Aditivos comerciales .....	27
3.2 Mezclas.....	28
3.2.1 Porcentajes volumétricos de aditivos en las mezclas .....	29
3.2.2 Mezclado .....	31
3.3 Punto de niebla .....	31
3.4 Punto de flujo.....	33
3.5 Poder Calorífico .....	34

### Capítulo 4

Resultados y Conclusiones .....	39
4.1 Punto de Niebla .....	39
4.2 Punto de Flujo.....	43
4.3 Poder Calorífico .....	45
Conclusiones.....	47

### Capítulo 5

Estudio Económico.....	54
5.1 Determinación del costo de mezclas de combustible .....	55
5.2 Aditivos Etanol y Keroseno.....	55
5.3 Aditivos comerciales .....	57

Índice de tablas.....	60
Índice de Figuras.....	61
Bibliografía.....	63



---

## RESUMEN

---

En este documento se presenta un estudio, en el cual se busca mejorar las propiedades en frío de un biodiesel, a través del uso de aditivos. El biodiesel a estudiar, es el producido a base de soja, dicho producto se consiguió a través de una compañía Estadounidense (United Oil), en Pittsburgh Pennsylvania. El biodiesel usado para la experimentación, se vende de manera comercial en aquella ciudad, y está acreditado como biodiesel que cumple las normas establecidas de manera internacional por la ASTM. El conseguir un biodiesel que cumpla con dichas normas, fue un elemento muy importante, debido que al ser un producto acreditado, nos permite tener una base sólida para la realización de este trabajo.

Las propiedades en frío estudiadas fueron 2: Punto de Niebla, y Punto de Flujo. Estas propiedades varían según la materia prima de la que procedan. Con la finalidad de buscar mejorar dichas propiedades, se estudiaron mezclas entre el biodiesel y aditivos que se encuentran disponibles en el mercado, tomando en cuenta el precio del producto, su capacidad de disminuir la temperatura a la que suceden las propiedades, y el cómo afectan el Poder Calorífico del biodiesel.

Los aditivos empleados fueron 4, de los cuales 2 se compraron en una tienda especializada en productos automotriz, otro fue conseguido en una tienda de conveniencia, y el último se consiguió en uno de los laboratorios de la Universidad de Duquesne, Pittsburgh, Pennsylvania.

---

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

---

Medioambientalmente hablando, son varios los problemas a los que nos enfrentamos hoy en día, entre ellos está el calentamiento global, la reducción del espesor en la capa de ozono, las emisiones por generación de energía eléctrica, así como el transporte. En este trabajo nos enfocaremos al estudio de una posible solución en el sector transporte, el biodiesel. De igual forma, se realiza un estudio experimental para mejorar dos propiedades, el punto de niebla, y el punto de flujo. Pero para entender el por qué es importante estudiar las fuentes de energía renovable, hablaremos un poco de los principales causantes de estos problemas, los gases de efecto invernadero.

Los gases más densos que por su naturaleza se acumulan en la troposfera y son capaces de absorber la radiación solar, se les conoce como “gases de efecto invernadero”. Un gas de este tipo es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y se encuentra en condiciones normales en un cierto porcentaje en el ambiente.

La combustión de hidrocarburos fomenta la acumulación de  $\text{CO}_2$  en la troposfera promoviendo el efecto invernadero. Cada tipo gas de efecto invernadero tiene su propia equivalencia con respecto al  $\text{CO}_2$ , por ejemplo: 1 kg de  $\text{N}_2\text{O}$  equivale a 310 kg de  $\text{CO}_2$ , estas equivalencias se escriben anteponiendo una e al  $\text{CO}_2$  ( $e\text{CO}_2$ ) (EPA, 2011). Cuando volteamos a ver a nuestro vecino del norte (EUA) nos damos cuenta que ellos son el principal

---

contaminante en equivalencias de CO<sub>2</sub> a nivel mundial (BBC Mundo, 2007). Mientras que China les sigue en segundo lugar.

A continuación se muestra una lista de los principales países contaminantes a nivel mundial, los datos se presentan en millones de toneladas de CO<sub>2</sub>:

1. Estados Unidos: 2,530
2. China: 2,430
3. Rusia: 600
4. India: 529
5. Japón: 363
6. Alemania: 323
7. Australia: 205
8. Sudáfrica: 201
9. Reino Unido: 192
10. Corea del Sur: 168

En México se estima una emisión de 200 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> en el año 2012 (Alvarez, 2012). Como se puede observar, los países más industrializados en el mundo son los principales contaminantes. En algunos casos, países en desarrollo aparecen en esta lista. Esto debido a las fuentes fósiles utilizadas para la generación de energía eléctrica.

Ahora bien, la generación de energía eléctrica no es la única fuente de contaminantes, otro sector que genera gran cantidad de contaminación, es el sector transporte. Cuando nos enfocamos en el sector transporte de Estados Unidos podemos apreciar que el 98% de los vehículos usan algún tipo de combustible el cual proviene de fuentes petrolíferas (Kopp, 2006). Si a esto le sumamos, que aproximadamente dentro de 41 años las reservas de petróleo a nivel mundial se agotaran (Cho, 2010), se hace prioritario el uso de fuentes de energía renovables, para cuando menos extender el tiempo de vida de las reservas.

Una de las opciones más investigadas en los últimos años es el uso de los biocombustibles, los cuales se usan desde el sector transporte hasta la generación de energía eléctrica. En este trabajo nos enfocaremos en el biodiesel. Pero primero es necesario saber que son los biocombustibles, de donde se obtienen, sus capacidades y sus limitantes.

### 1.1 Biocombustibles.

Todo tipo de biocombustibles se obtiene a partir de una biomasa, el término biomasa (Griego, βιο, vida + μάζα, masa) se refiere a la madera, residuos agrícolas, desechos de madera, bagazo, residuos industriales, residuos de papel, residuos sólidos urbanos, aserrín, biosólidos, hierba, residuos de la elaboración de alimentos, plantas acuáticas, desechos animales y una gran cantidad de otros materiales.

El término biocombustible se le asigna a combustibles líquidos o gaseosos usados en el sector del transporte que se produce principalmente a partir de biomasa.

La biomasa puede ser convertida en combustible tanto líquido como gaseoso a través de procesos termoquímicos como biológicos. Los biocombustibles son considerados no contaminantes, disponibles a nivel local, accesibles, sustentables, y confiables obtenidos a partir de fuentes renovables. Cuando se habla de que los biocombustibles no son contaminantes, se hace referencia al ciclo de vida, que resulta en la conversión de una materia en producto y esta a su vez es materia prima para una etapa posterior hasta cerrar un ciclo como se observa en la Figura 1.1. La contaminación generada por una cierta cantidad de biomasa, usada para generar un biocombustible, y después quemado, puede ser reabsorbida por la misma cantidad de biomasa usada como biocombustible. Por ejemplo, si quemamos un kilogramo de trigo, su equivalente como planta

realizando la fotosíntesis es capaz de absorber la misma cantidad de dióxido de carbono liberado durante su combustión. A diferencia de cuando se utilizan combustibles fósiles, el dióxido de carbono es añadido a la atmosfera.

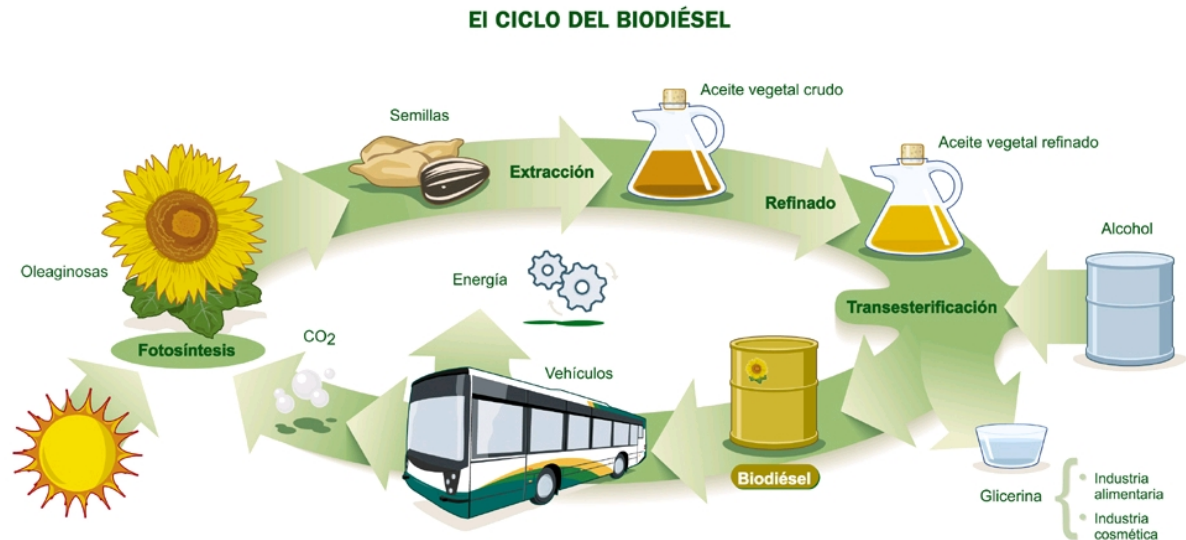


Figura 1.1 Ciclo de vida del Biodiesel  
(ClearEnergySolar, 2011)

Cada región tiene su capacidad de producir biocombustibles, por mencionar algunos ejemplos en Nuevo León, México puede producir biodiesel a base de grasa animal, debido al gran consumo de carne en la región, en Chiapas se estudia el uso de piñón, mientras que en Yucatán investigan sobre el uso de aceite de coco, en el Distrito Federal debido a un problema con algas, las cuales obstruyen uno de los principales ríos abastecedores de agua, estas se investigan para obtener biodiesel de ellas.

Son varias las razones por las cuales los biocombustibles se consideran una tecnología relevante en los países industrializados y en desarrollo. Entre ellas encontramos la seguridad energética, la cual se refiere al uso de biomasa, como materia prima para la generación de biocombustible.

Otras de las razones son las consternaciones ambientales, el ahorro de divisas, el cual hace referencia, a que los países no van a tener la necesidad de comprar hidrocarburos a algún país, por lo cual el dinero se queda dentro del mismo, generando el ahorro de las mismas. Así como las cuestiones socioeconómicas relacionadas con el sector rural.

## 1.2 Obtención de aceite vegetal

Una de las materias primas más empleadas para la fabricación de biodiesel, es el aceite vegetal.

Los procedimientos para la obtención de aceite vegetal son varios, entre los más importantes podemos encontrar el proceso de prensado, y extracción de solvente. Posteriormente, se hace un proceso de purificación, a través de la filtración, y evaporación (Montes, 2008).

La cantidad de aceite que se puede obtener, depende de cada una de las materias primas. Por ejemplo, con el aceite de soja, la empresa Aceitera A.F.A. "Los Cardos", a través del proceso denominado por solvente, es capaz de obtener el 19.3% de aceite, de 500 toneladas de semillas de soja. (Errasquin, et al., s.f.)

## 1.3 Biodiesel

El aceite vegetal de esteres metílicos y/o etílicos, es referido comúnmente como "biodiesel", los cuales son candidatos prometedores como alternativas al petrodiesel. El nombre biodiesel es dado al resultado de la transesterificación del aceite vegetal para describir su uso como combustible diesel. Los métodos de obtención del biodiesel son muy variados entre los que podemos encontrar la pirolisis, método supercrítico, transesterificación entre otros, siendo la

transesterificación el más recurrido en la industria debido al bajo costo en la producción.

Un éster es un compuesto orgánico de formula general  $R - COO - R'$  donde R y R' representan una cadena de hidrocarburos. La transesterificación es el proceso de intercambiar el grupo alcoxi de un éster por un alcohol. Estas reacciones son frecuentemente catalizadas por la presencia de un ácido o una base. En la Figura 1.2 se observa la reacción de transesterificación que ocurre entre el acetato de etilo y metanol en presencia de un catalizador (hidróxido de sodio). El resultado es un éster (base en rojo) unido a la cadena proveniente del alcohol como reactivo (verde) y un alcohol (grupo representado por OH en color verde) derivado de la cadena del éster que reacciona (en color azul). El éster resultante es conocido como biodiesel.

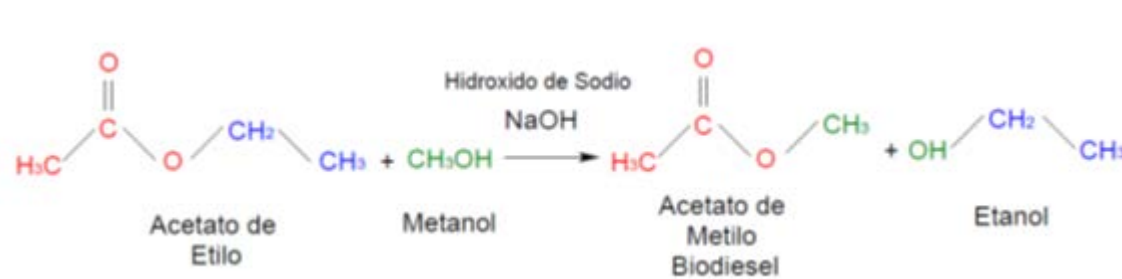


Figura 1.2 Proceso de Transesterificación

El nombre técnico del biodiesel es “Éster metílico” y su terminación correspondiente a la materia prima de donde proviene: Soja, Palmito, entre otros. Cada uno de ellos tiene características que los identifican.

El biodiesel para ser considerado como combustible de buena calidad, debe cumplir ciertos estándares de calidad establecidos por agencias internacionales como ASTM y EN entre los cuales encontramos el ASTM D 6751 (ASTM = Sociedad Americana de Pruebas y Materiales) y/o la EN 14214 (EN = Norma Europea), algunas de las propiedades más comúnmente comparadas entre el biodiesel y el diesel N°2 se muestran en la Tabla 1.1:

Tabla 1.1. Comparación entre propiedades del biodiesel y petrodiesel

Propiedad	Biodiesel	No. 2 Diesel
Gravedad específica, $kg/m^3$	860 – 895	840 – 860
Número de cetano	46 – 70	47 – 55
Punto de niebla, K	262 – 289	256 – 265
Punto de escurrimiento, K	258 – 286	237 – 243
Punto de ignición, K	408 – 423	325 – 350
Sulfuro, % en peso	0.0000 – 0.0024	0.04 – 0.01
Cenizas, % en peso	0.002 – 0.001	0.06 – 0.01
Numero de yodo	60 – 135	-----
Viscosidad cinemática a 313 K	3.6 – 5.0	1.9 – 3.8
Poder Calorífico Superior, $MJ/kg$	39.3 – 39.8	45.3 – 46.7

Cuando se habla del uso de biodiesel puro, se le conoce como B100. Cuando se hacen mezclas biodiesel – petrodiesel, se identifica por la cantidad de biodiesel que contiene; e.g. una mezcla 5% Biodiesel 95% Petrodiesel, se le conoce como B5; 20% Biodiesel – 80% Petrodiesel = B20, y así respectivamente. Estas mezclas, también deben de cumplir con los estándares de combustibles, entre los que podemos destacar los presentados en la Tabla 1.2.



Tabla 1.2. Métodos para medir las propiedades de Biocombustibles

Propiedad	Método
Gravedad específica, $kg/m^3$	ASTM D287
Numero de cetano	ASTM D613
Punto de niebla, K	ASTM D2500
Punto de flujo, K	ASTM D97
Punto de ignición, K	ASTM D93
Sulfuro, % en peso	ASTM D4294 - 10
Cenizas, % en peso	ASTM D2584
Numero de yodo	ASTM D4607
Viscosidad cinemática a 313 K	ASTM D445-12
Poder Calorífico Superior, $MJ/kg$	ASTM D5865-11a

Cabe resaltar que los métodos mencionados aquí no son los únicos para poder medir dichas propiedades. Existen varios métodos más aceptados por la misma asociación, y son validados a nivel internacional.

Este trabajo se enfoca en el estudio de tres de estas propiedades. El punto de niebla, punto de flujo, y el poder calorífico superior usando biodiesel hecho a base de soja, las cuales se describen a continuación.

#### 1.4 Propiedades en frío

Estas propiedades son llamadas de esta manea, debido a la temperatura a la que suceden.

Las propiedades en frío son tres, el punto de niebla, punto de obstrucción de filtro en frío, y punto de flujo. El estudio de estas propiedades es importante

para determinar la capacidad de poder utilizar el biodiesel, a ciertas temperaturas. Esto debido a que entre los inconvenientes, se encuentra el que en el motor a diesel, los filtros se obstruyen debido al efecto de la temperatura sobre el biodiesel, este efecto es el de la gelificación. Otro problema que se presenta con el biodiesel, es cuando se gelifica por completo, y se encuentra almacenado, por lo cual, cuando se busca cambiarlo de un depósito a otro, este no fluye, este efecto sucede a una temperatura inferior a la que sucede el problema anterior.

Para entender mejor las propiedades pasaremos a primero definir cada una de ellas.

#### 1.4.1 Punto de Niebla

Esta propiedad, se define como la temperatura en la cual, las parafinas dentro del biodiesel alcanzan su punto de saturación. En ese momento el biodiesel se convierte en una suspensión de cristales de cera. Estos crecen hasta un tamaño  $\sim 0.5 \mu m$ , y cuando se hacen visibles al ojo humano, en ese momento se registra la temperatura del fluido, y esa temperatura es el punto de niebla.

Este efecto es causado por los ácidos grasos saturados presentes en los aceites vegetales.

El ácido graso saturado, se caracteriza por ser generalmente una cadena lineal de hidrocarbonada, y tener un número par de átomos de carbono. Una cadena hidrocarbonada, se caracteriza por tener únicamente átomos de Carbono e Hidrógeno.

El aspecto de las parafinas dentro del biodiesel, varía entre el de un líquido aceitoso de color amarillo pálido a pardo claro, y el de un sólido ceroso duro de

color blanco o casi blanco. Los sólidos pueden tener forma de copos, polvo o granos pequeños.



Figura 1.3 Punto de Niebla

El mayor problema con esto, es que los cristales se pueden ir aglomerando entre sí en las líneas del motor, obstruyendo el paso del combustible.

Una de las formas para estudiar esta propiedad, es el método ASTM D2500, la cual consta de una inspección visual para obtener este dato. El método con el cual se trabajará, será explicado más a fondo en el Capítulo 3.

#### 1.4.2 Punto de Obstrucción del Filtro en Frío:

Una vez alcanzado el PN, los cristales siguen creciendo hasta un cierto tamaño ( $0.5 - 1 \text{ mm}$ ). Cuando llegan a ese tamaño se empiezan a fusionar entre sí formando largas aglomeraciones. Esto resulta en la obstrucción de los filtros de combustible. La temperatura a la cual sucede este efecto, es la que se registra como el Punto de Obstrucción del Filtro en Frío (POFF).

Esta propiedad se estudia de manera mecanizada a través del método ASTM D6371 – 05.

### 1.4.3 Punto de Flujo

Esta propiedad es la última de las propiedades en frío, aún y cuando se alcanza el POFF, el biodiesel puede seguirse moviendo. Conforme la temperatura sigue disminuyendo, las ceras formadas dentro del biocombustible provocan una gelificación del mismo, haciendo que el combustible no pueda fluir. Cuando esto sucede, se registra la temperatura, y este es el Punto de Flujo.

Esta propiedad es de importancia, cuando el almacenamiento por largos periodos de tiempo del biodiesel, se encuentra expuesto a bajas temperaturas, y nos permite saber si el combustible fluiría, cuando se necesite su trasvase.

Éste efecto es causado por la solidificación de los ácidos grasos insaturados. Estos son la contraparte de los ácidos grasos saturados, y se diferencian en sí, debido a que los insaturados, tienen enlaces dobles en su cadena carbonada, mientras que los saturados, tienen únicamente enlaces simples.

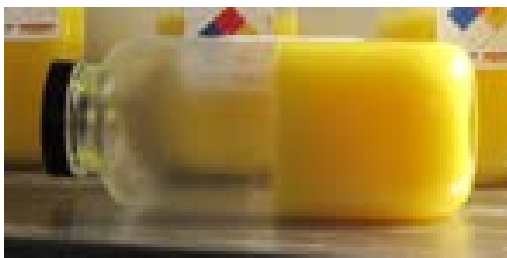


Figura 1.4 Punto de Flujo

Un método para determinar esta propiedad, es un método visual, el ASTM D97, del cual se hablará en el capítulo 3. Dependiendo de la fuente de procedencia del biodiesel, puede existir variación en las propiedades como se muestra la Tabla 1.3 (Dunn & Bagby, 1995) (Ong, et al., 2011) (Bhale, et al., 2009) (Rashid, et al., 2011).

Tabla 1.3. Propiedades de biodiesel según su procedencia

Tipos de Biodiesel	Jatropha	Palmítico	Calophyllum inophyllum	Mahua Methyl Ester	Semillas de Melón	Soja
Punto de Niebla	6 °C	15 °C	13.2 °C	18 °C	1 °C	0 °C
Punto de Flujo	2 °C	14 °C	4.3 °C	7 °C	-3 °C	-2 °C

Como se puede observar en la Tabla 1.3, algunas de estas temperaturas, se encuentran por encima del punto de fusión del agua.

#### 1.5 Ventajas y desventajas de los biocombustibles.

La Tabla 1.1 muestra las propiedades en frío de los biocombustibles vs las propiedades del petrodiesel. Entre sus ventajas se puede apreciar que los límites del biodiesel es mayor, también podemos incluir su disponibilidad, recurso renovable, mayor eficiencia a la combustión, bajo o nulo contenido de azufre y aromáticos (Ma & Hanna, 1999) (Knothe, et al., 2006), un mayor número de cetano, y mayor biodegradabilidad (Mudge & Pereira, 1999) (Zhang, et al., 2003).

Indirectamente se puede incluir su origen domestico, refiriéndose a la disponibilidad en la región de la materia prima para su realización, su potencial para reducir la dependencia económica sobre petróleo importado, alto punto de ignición y su lubricidad inherente en su forma pura (Mittelbach & Remschmidt, 2004) (Knothe, et al., 2005)

Desafortunadamente tiene un poder calorífico menor lo que lleva a un mayor consumo de combustible para recorrer la misma distancia, posibles problemas al arranque en frío, problemas al bombearlo debido a su alta viscosidad. El biodiesel tiene un mayor punto de niebla, así como un mayor punto de flujo (Prakash, 1998). El biodiesel ya sea puro, o en mezclas aumenta los óxidos nitrosos ( $\text{NO}_x$ ) en comparación con el petrodiesel usado en un motor sin modificar (EPA, 2002). El par máximo es menor para el biodiesel que para el petrodiesel, sin embargo esto sucede a bajas velocidades, y generalmente las curvas del torque son más planas. El biodiesel en promedio disminuye su poder al torque en 5% comparado contra las cargas nominales del petrodiesel (Demirbas, 2006)

En este estudio se explora el efecto sobre las propiedades en frío y el poder calorífico, de la mezcla en diferentes proporciones de aditivos como el keroseno y etanol, además de 2 aditivos que se pueden encontrar a nivel comercial en el mercado automotriz. También se presenta un estudio económico sobre el impacto del uso de los aditivos seleccionados.

En el Capítulo 2, se presenta el estado del arte. Una revisión de varios estudios publicados anteriormente en los que se ha investigado sobre las propiedades en frío de los biocombustibles, así como el uso de distintos aditivos para buscar mejorar dichas propiedades, a su vez, se mostraran otras investigaciones sobre el efecto que tienen algunos aditivos en el poder calorífico superior de algún biocombustible.

En el Capítulo 3, se presenta la metodología utilizada para el estudio. Se explica detalladamente los métodos y equipos utilizados para determinar el punto de niebla, el punto de flujo y el poder calorífico. Se presenta además las mezclas de aditivos-biodiesel y se mencionan algunos de los materiales empleados.

En el Capítulo 4, se presentan los resultados, aquí se mostraran las gráficas obtenidas de cada una de las mezclas, se hará el análisis de los resultados obtenidos, así como una discusión de los mismos.

Finalmente en capítulo 5, se presenta un estudio económico donde se muestra el efecto sobre el costo del biocombustible al utilizar los distintos tipos de aditivos.

---

## CAPÍTULO 2

# ESTADO DEL ARTE

---

Uno de los métodos para disminuir la temperatura a la cual ocurren las propiedades en frío, es la adición de compuestos químicos que ayuden a mejorar las propiedades físicas del combustible, sin comprometer su eficiencia como combustible.

En este Capítulo, se realiza una revisión bibliográfica de trabajos relacionadas a mejorar el punto de niebla y el punto de flujo. El estudio para mejorar las propiedades en frío del biodiesel, son pocas comparadas a otras propiedades como la lubricidad, número de cetano, y estabilidad (Ribeiro, et al., 2007). Mientras que en lo referente al Poder Calorífico, los estudios se enfocan más en mezclas de petrodiesel con etanol, que en etanol con biodiesel.

### 2.1 Propiedades en frío de biodiesel según su origen.

Con la finalidad de comparar, las propiedades físicas de distintos tipos de biodiesel, provenientes de diferentes fuentes de materia prima, Ong, *et al.*, (2011), comparan el biodiesel hecho a base de aceite Palmítico, *Jatropha curcas*, y *Calophyllum inophyllum*, productos que proliferan en Malasia.



---

*Jatropha curcas* también ha sido estudiado como posible opción para la producción de biodiesel en México, sobre todo en el norte del estado de Sinaloa, debido a diversas condiciones (Montes, 2008).

Las condiciones climatológicas a las cuales se pudieran llegar en un invierno en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México, son por debajo de cero grados centígrados (Gobierno del Estado de Nuevo León, s.f.). Por lo que equipos operando con biodiesel proveniente de tanto de *Jatropha* como de *Calophyllum inophyllum* presentarían problemas de flujo. El uso de aditivos presenta una opción para mejorar estas propiedades de los biodiesel, y estos tipos de aditivos pueden ir desde alcoholes hasta compuestos químicos que se pueden encontrar en los mercados locales, con estos últimos nos referimos a los aditivos comerciales.

## 2.2 Métodos para mejorar las propiedades en frío.

Los métodos para mejorar las propiedades en frío, aunque son pocos los encontrados en la literatura, son variados en su forma de hacerlo, desde el hecho de mezclar gases con el biodiesel, como filtrar el biodiesel bajo ciertas condiciones para eliminar la fracción que solidifica a mayor temperatura.

El estudio presentado por Soriano Jr., *et al.* (2006), involucra el crear mezclas de aceites de colza, soja, palmítico y girasol con ozono. Las mezclas se hicieron en proporciones de 0.183 y 0.206 gramos de ozono, por cada mililitro de aceite. Posteriormente se incorpora el aceite ozonificado al biodiesel, en porcentajes volumétricos de 1% o 1.5%. Entre los resultados que se reportan, la mayor mejora se presentó con la incorporación de la mezcla de 0.206 gr de ozono/ml de aceite de girasol, en un porcentaje volumétrico de 1%, en biodiesel de girasol, logrando un delta de temperatura en el orden de los  $-24^{\circ}\text{C}$ .

Otro método para buscar mejorar las propiedades en frío, ha sido el estudio de esteres ramificados. Lee, et al., (1995) y Foglia, *et al.*, (1997) estudiaron el uso de grupos como el iso-propilo, iso-butilo y 2-butilo en vez de esteres metílicos, como otra manera de mejorar las propiedades en frío del biodiesel a base de sebo (grasa de ternera o cordero) y grasa. Logrando una reducción en el orden de los  $-36^{\circ}\text{C}$  en una mezcla de petrodiesel No. 1, con 30 % vol. de biodiesel de soja hecho con 2-butilo.

Otra forma de mejorar las propiedades en frío, es el acondicionamiento para el invierno de esteres de origen vegetal, estos estudios se enfocan en los puntos de fusión más bajos de compuestos grasos insaturados frente a compuestos saturados, entre estos estudios podemos encontrar los realizados por Dunn, *et al.*, (1996) y Lee, *et al.*, (1996). El proceso consta en enfriar el combustible hasta una temperatura que se encuentre entre el PN y el PF, posteriormente se filtran los cristales formados, y se repite el procedimiento.

Este estudio se enfocara en el uso de dos aditivos comerciales, etanol y keroseno en mezclas con biodiesel hecho a base de soja a través de la transesterificación. El método de fabricación es propiedad de la compañía United Oil quien donó el biocombustible utilizado.

### 2.3 Aditivos para mejorar propiedades en frío del biodiesel.

Un ejemplo de alcohol utilizado con este propósito, es el etanol, y por otra parte encontramos destilados del petróleo como el keroseno, ambos han sido estudiados como lo presenta Bhale, *et al.*, (2009). Ellos estudiaron el etanol y el keroseno, en combinaciones binarias (Etanol-Biodiesel, Keroseno-Biodiesel), para mejorar las propiedades en frío de algún biodiesel. Ellos observaron el efecto del etanol, el keroseno y un aditivo comercial llamado Lubrizol sobre biodiesel hecho a base de Madhuca indica (Mahua), (materia prima conseguida

---

en la India), entre los estudios que realizaron se encuentran las propiedades en frío de este tipo de biodiesel, arrojando los siguientes resultados:

Cuando se mezcla este biodiesel con etanol a un porcentaje del 20% vol., se logra obtener una reducción sobre el punto de niebla de 10°C (de 18°C a 8°C), mientras que con el keroseno al mismo porcentaje volumétrico de 20 % vol., lograron una reducción de 13 ° C (de 18°C a 5°C).

Sobre el punto de flujo, obtuvieron una reducción de 11°C (de 7°C a -4°C) usando etanol, en un porcentaje volumétrico de 20 % vol.; mientras que el keroseno al mismo porcentaje volumétrico, lograron una disminución de hasta 15°C (de 7°C a -8°C).

El aditivo comercial en un 2 % vol. (siendo este porcentaje el máximo recomendado por el fabricante), logro bajar la temperatura del Punto de Flujo hasta -5°C, obteniendo un delta de temperatura de 7°C. También exploraron el uso de este aditivo hasta 4 % vol., la gráfica que reporta, muestra que una concentración mayor al 2.5 % vol. no muestra una disminución del punto de flujo.

El uso de los aditivos, nos permite no solamente hacer combinaciones binarias, e.g. biodiesel y keroseno, biodiesel y etanol, biodiesel y algún aditivo comercial a distintos porcentajes volumétricos. De igual forma se pueden combinaciones entre ellos. Un ejemplo de ello fue la investigación realizada por Chiu, *et al.*, (2004), quienes estudiaron el uso de algunos aditivos comerciales en combinación con el keroseno, para disminuir las temperaturas de las propiedades en frío del biodiesel hecho a base de soja. Ellos encontraron que el keroseno a 20 % vol. combinado con el aditivo comercial denominado Bioflow-875 al 0.1 % vol., se llega a la temperatura de -33°C sobre el Punto de Flujo. Sin embargo en lo que respecta al punto de niebla, no se encontraron grandes diferencias entre las distintas combinaciones que ellos emplearon.

Combinaciones de Biodiesel con petrodiesel también han sido sujetos de estudio. Dunn & Bagby, (1995) estudiaron el uso del biodiesel hecho a base de soja (BS) en proporciones del 5 al 30 % vol., en combinaciones con diesel No. 1 (D1) y diesel No. 2 (D2). También observó el efecto del diesel en mezclas con biodiesel de soja (BS) al 80 % vol. con biodiesel hecho a base de sebo 20 % vol. (EM). El efecto en el punto de flujo (PF) se muestra en la Figura 2.1.

El diesel No.2, es un diesel hecho a base de fuentes petrolíferas, en el cual la cantidad de azufre contenido es menor comparada con la del Diesel No. 1.

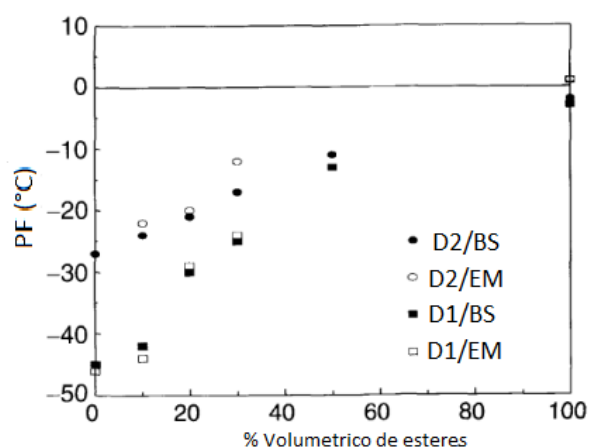


Figura 2.1 Punto de flujo vs el porcentaje volumétrico de biodiesel

(Dunn & Bagby, 1995) Gráfica modificada en nomenclatura

El efecto de la mezcla del petrodiesel con biodiesel, disminuye el punto de flujo. Es interesante observar que la propiedad del punto de flujo es ligeramente menor tanto en el diesel 1 como 2 cuando se utiliza como aditivo biodiesel de soja que diesel a base sebo. El uso de EM, presenta una diferencia en algunos casos del orden de 4°C con respecto a la que únicamente utiliza biodiesel a base de soja.

Dunn & Bagby, (1995) también reportan el efecto de la disminución del punto de niebla por efecto de adición del biodiesel como en el caso anterior.

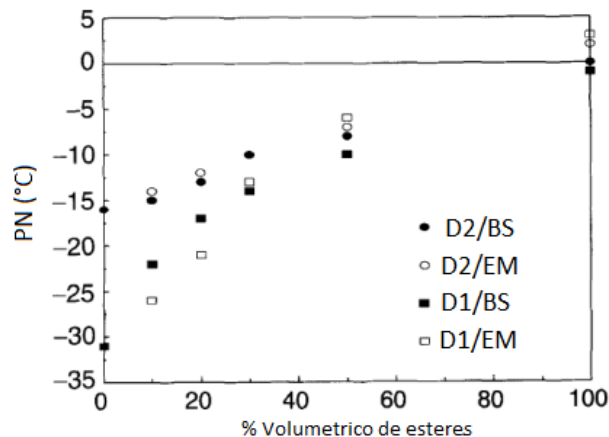


Figura 2.2 Punto de niebla vs el porcentaje volumétrico de biodiesel

(Dunn & Bagby, 1995) gráfica modificada en nomenclatura

En ella podemos observar el mismo efecto, a mayor mezcla de biodiesel con petrodiesel, menor mejora se muestra sobre el punto de niebla.

Para este último caso de Dunn & Bagby, se observa como el uso de biodiesel en petrodiesel, genera un incremento sobre las propiedades en frío de la mezcla. Esto se debe a que los biodiesel, tienen un punto de fusión mayor que el petrodiesel, siendo el mismo caso para el punto de niebla.

#### 2.4 Aditivos comerciales

Un componente muy común de encontrar en los aditivos comerciales, son los hidrocarburos aromáticos, los cuales son una familia completa de componentes químicos, que se caracterizan por un anillo de seis átomos de carbono con tres dobles enlaces. La mayoría de las compañías que fabrican los aditivos, se

---

reservan como secreto cual de todos los hidrocarburos aromáticos utilizan, así como la proporción en la que lo hacen.

En el estudio realizado por Ming, *et al.*, (2005). se analiza el uso de varios aditivos sintetizados o comerciales como, Tween-80, ácidos grasos dihidroxi, prepolimero de poliéster acrilatado, polialcohol de base de palma, etil hexanol, ricinoleato de aceite de ricino e inclusive, realizaron una combinación de los mismos. Estos estudios se realizaron probando varios tipos de aceites palmíticos. Los resultados que obtuvieron fue una disminución de 7.5°C usando una mezcla de 1.0% de ácidos grasos dihidroxi, en una mezcla 2:1 Biodiesel Palmítico con Oleína Palmítica. Mientras que sobre el punto de niebla, la máxima reducción fue en el orden de 10.5°C, mezclando 1% ácidos grasos dihidroxi + 1% polialcohol de base de palma a biodiesel palmítico.

## 2.5 Poder calorífico superior de los biodiesel.

El poder calorífico de los combustibles debe ser tan alto como sea posible, para obtener mayor cantidad de energía por unidad de masa. Dado que el poder calorífico de los biodiesel es inferior al del petrodiesel (Tabla 1.1) es conveniente que el aditivo que se seleccione, no solo mejore las propiedades en frío, sino también no afecte en gran medida el poder calorífico del mismo.

El efecto adverso de disminuir el poder calorífico es la necesidad de consumir una mayor cantidad de combustible para recorrer la misma distancia, esto pudiese generar la misma cantidad de contaminantes que el diesel. El comparar la cantidad de emisiones generada por la combustión de mezclas del biodiesel a base de soja con los aditivos no se abordan en este trabajo.

Campos-Fernández, *et al.*, (2012) estudiaron el efecto sobre el uso de alcoholes en petrodiesel; ellos usaron el butanol en mezclas desde 10% hasta 30% volumétrico, de igual forma usaron el pentanol en porcentajes volumétricos

entre 10 % y 25 % vol. reportando en el caso de una mezcla de B30 (30% Butanol, 70% Petrodiesel) que se reduce en un 6.8 %, mientras que una mezcla de P25 (Pentanol 25%, Petrodiesel 75%) da una reducción del 4.10%. Esto se debe a que el poder calorífico de los alcoholes empleados es menor a la del petrodiesel. 35.9 MJ/kg para el butanol mientras que en el caso del pentanol, este tiene un poder calorífico de 37.97 MJ/kg.

El uso del etanol ayuda a disminuir la temperatura de las propiedades en frío, sin embargo también se utiliza como mezcla con petrodiesel, Cheenkachorn & Fungtammasan, (2009) estudiaron el uso de biodiesel como aditivo para Diesohol; el diesohol es una mezcla de petrodiesel con etanol a distintos porcentajes volumétricos. Entre los estudios que realizaron se muestra el resultado sobre el Poder Calorífico. Este resultado se puede ver en la figura 2.3.

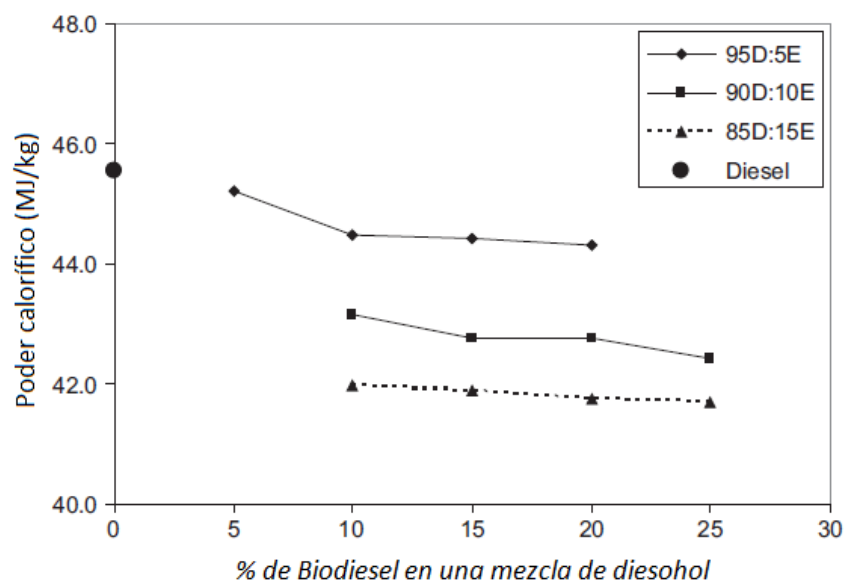


Figura 2.3. Poder Calorífico Superior debido al uso de Biodiesel como aditivo en Diesohol

(Cheenkachorn & Fungtammasan, 2009) gráfica modificada en nomenclatura

---

Como se puede observar, el petrodiesel sin ninguna mezcla tiene el Poder Calorífico más elevado, mientras que cuando se hace la mezcla con etanol, el Poder Calorífico disminuye. Si a estas mezclas conocidas como diesohol se le añade el biodiesel, se puede observar en la Figura 2.3 como el Poder Calorífico disminuye aún más.

Cheenkachorn & Fungtammasan (2009), también presentan el efecto de las mezclas sobre las emisiones. Los resultados muestran una disminución en casi todos los parámetros estudiados (total de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, dióxido de carbono y partículas), con excepción de las emisiones de óxidos nitrosos que tuvieron un incremento mínimo.

Para el caso del incremento en NO<sub>x</sub>, se debe buscar una equivalencia de los gases contaminantes con respecto al CO<sub>2</sub>, recordando cada tipo de gas de efecto invernadero, tiene una equivalencia con respecto al CO<sub>2</sub>, así cuando se obtenga un total del eCO<sub>2</sub>, podremos comparar ambos, y concluir cual es menos contaminante.

El estudio del efecto sobre los gases de emisiones emitidos debido al uso de aditivos en el biodiesel, es un tema aún menos estudiado, Bhale, *et al.*, (2009), ellos reportan una disminución de los gases contaminantes debido al uso del etanol en sus mezclas.

## 2.6 Métodos de Análisis

Para poder caracterizar las propiedades físicas de un biodiesel líquido, existen 2 normas internacionales a las cuales se recurren frecuentemente, una de ellas es la ASTM D 6751, la cual únicamente aplica para el continente americano, mientras que la EN 14214 aplica para Europa. Cuando se hace una comparación entre ellas, podemos observar similitudes así como diferencias notorias, un ejemplo es con la viscosidad cinemática, la ASTM admite límites



entre 1.9-6.0, mientras que la EN da límites entre 3.5-5.0 ( $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ ;  $40^\circ\text{C}$ ), y otros ejemplos más podemos observar gracias a Rashid, *et al.*, (2011), quien produjo biodiesel a partir de semillas de melón, buscando que este cumpliera con ambas normas.

La mayoría de los artículos aquí citados, para el estudio del Punto de Niebla usan el método ASTM D2500, el cual consiste de una inspección visual. En nuestro estudio utilizamos un proceso mecanizado, y este está regido por el método ASTM D5773, este método será descrito en el siguiente Capítulo.

Por su parte, en lo referente al punto de flujo, nosotros nos basamos en el método ASTM D97, de igual forma, este procedimiento será descrito en el siguiente capítulo.

Ambos métodos no tienen límites específicos para las propiedades a estudiar, aunque la EN 14214, usa el punto de obstrucción de filtro correspondiente al tiempo y la ubicación (Rashid, *et al.*, 2011).

## Conclusiones

Como pudimos observar en este capítulo, los estudios sobre las mezclas para mejorar las propiedades en frío de los biocombustibles son escasas, y los estudios realizados se enfocan más a la lubricidad, número de cetano y estabilidad (Ribeiro, *et al.*, 2007). En este capítulo, se hizo un análisis de distintas formas de mejorar las propiedades en frío de los biodiesel. Así como el efecto del porcentaje de aditivos en las propiedades en frío como el punto de niebla y el punto de flujo. Así mismo, se observa el uso de aditivos, sobre el poder calorífico de las mezclas.

---

## **CAPÍTULO 3**

# **METODOLOGÍA**

---

Dado que se pretende determinar el efecto de varios aditivos, en diferentes concentraciones sobre el punto de niebla y de flujo del biodiesel utilizado como combustible, en ésta sección se presenta el procedimiento seguido para llevar a cabo la experimentación. El criterio utilizado para garantizar la eficiencia como combustible es el poder calorífico por lo que además se incluye el método utilizado para dicha prueba.

### 3.1 Selección de aditivos

Para seleccionar compuestos que puedan disminuir la temperatura del punto de niebla y del punto de flujo, se requiere que la mezcla que se genere sea homogénea, y que su punto de congelación sea inferior al punto de niebla del biocombustible puro. Una disminución del poder calorífico de la mezcla representará un desempeño diferente del motor. Por lo que criterios de desempeño y ecológicos determinarán el poder calorífico mínimo aceptable para mezclas que disminuyan la propiedad.

### 3.1.1 Etanol y Keroseno como aditivos para mejorar las propiedades en frío

El etanol ha sido elegido como un mejorador del flujo en frío, ya que tiene una temperatura muy baja de solidificación (se encuentra en el orden de  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y es altamente soluble en biodiésel. Las propiedades de etanol (el cual también se usa como biocombustible en motores a gasolina), como la densidad y la viscosidad se adaptan bien a la de biodiesel. El keroseno también comparte estas cualidades para poderse mezclar el biodiesel (Bhale, et al., 2009).

Algunas de las propiedades físicas del etanol y el keroseno se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 propiedades físicas de Etanol y keroseno

<b>Propiedades</b>	<b>Etanol</b>	<b>Keroseno</b>
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	790	830
Poder calorífico (MJ/kg)	27	46
Viscosidad cinemática (cSt) at 40 °C	1.2	1.5
Punto de ignición (°C)	40	72

Una característica importante del etanol como aditivo, aparte de las ya mencionadas, es que se puede obtener a partir de fuentes renovables. Una forma común de obtener etanol, es a través de la fermentación, proceso conocido desde tiempos inmemorables. Desafortunadamente su poder calorífico es casi la mitad del keroseno, razón por la cual se debe limitar la cantidad usada en mezclas con biodiesel.

Por su parte, el keroseno es un producto obtenido de la destilación del petróleo ( $150^{\circ}\text{C} - 275^{\circ}\text{C}$ ) por lo que la cantidad de compuestos que lo forman son

---

cadenas de entre 6 y 16 átomos de carbón. Esto hace que su temperatura de congelación, se encuentre en el orden de los  $-94^{\circ}\text{C}$ .

### 3.1.2 Aditivos comerciales

Se hizo una búsqueda en distintas cadenas comerciales conocidas en la localidad, las cuales fuesen exclusivas en accesorios automotrices. Entre los aditivos expendidos, solo 2 afirman mejorar las propiedades en frío del diesel. El primero conocido como RBP en el mercado y al cual llamaremos A1, tiene una base de 2-butoxyethanol, xilene, hydroxethylated aminoethylamide. Las proporciones de cada elemento se mantienen como secreto de la formulación. El componente 2-butoxyethanol ha sido empleado en función binaria con otros componentes para buscar oxigenar el combustible, como en el estudio de Yoshimoto & Onodera, (2002). El xileno es utilizado para apoyar la combustión del combustible debido a su octanaje, así como para disminuir la viscosidad (Organización Internacional del Trabajo, 2001).

La hydroxethylated aminoethylamide es un compuesto poco reportado en la literatura abierta, y se le atribuyen propiedades de acondicionamiento para combustibles usado en motores de velocidad media como lo reporta en la patente Marr, (2000). En esta patente se proclama que el aditivo junto con una mezcla de otros, se puede mejorar la estabilidad, la combustión, así como disminuir la cantidad de combustible utilizado.

El segundo aditivo comercial conocido en el mercado como PS 911 lo llamaremos A2. Éste está formulado a base de una mezcla de hidrocarburos alifáticos, destilados petrolíferos e hidrocarburos aromáticos. En este caso la información es más escasa, pero se sabe que los compuestos aromáticos mejoran la combustión, sin embargo hay una gran cantidad de hidrocarburos

aromáticos, un ejemplo es el xileno (ya mencionado anteriormente), tolueno, benceno, por mencionar sólo algunos.

El tolueno, anteriormente era un componente del combustible para aviones, así como de la gasolina, sin embargo el Reglamento (C.E.E.) N° 594/91 del Consejo (Unión Europea, 1991) ha prohibido el uso de esta sustancia en la Unión Europea. Una exposición prolongada por inhalación de los productos de combustión puede ocasionar daños al hígado, riñones y pulmones llegando al caso extremo de la muerte.

El benceno fue utilizado como combustible, pero al igual que el tolueno, ya ha sido prohibido su uso en varios países (Organización Internacional del Trabajo, 2001). Esto debido a su clasificación como agente cancerígeno, sobre todo de leucemia. Su prohibición se trato por primera vez, desde el convenio de Ginebra en 1971.

### 3.2 Mezclas

Dado que la proporción en que un compuesto se agrega al biodiesel impacta en el punto de la propiedad en frío, es necesario determinar la cantidad óptima. Esto también tendrá un efecto en el costo final del producto.

Para el caso del keroseno y el etanol, nos limitaremos a hacer las mezclas hasta con un 20% volumétrico como máximo, debido al bajo poder calorífico del etanol, y para el efecto de comparación, el keroseno también será agregado hasta dicho porcentaje volumétrico. En cambio, los aditivos comerciales nos limitaremos a hacer las mezclas en el porcentaje indicado por el fabricante, debido a que un exceso de los mismos pudiera generar un desempeño no predicho en el motor, o gastos adicionales innecesarios de combustible.

Además una mezcla rica en aditivo representa un costo adicional del combustible.

### 3.2.1 Porcentajes volumétricos de aditivos en las mezclas

Se realizaron muestras de 500 mililitros, a distintos porcentajes volumétricos. En el caso del keroseno y el etanol, los porcentajes fueron de 5, 10, 15 y 20% en volumen respectivamente, de aquí en adelante las mezclas de keroseno y etanol serán distinguidas por el uso de la inicial de su nombre (K y E) seguidas por el porcentaje volumétrico (5, 10, 15, 20). Así K5 representa una mezcla de biodiesel con un 5 % vol. de keroseno. En la Tabla 3.2 se presentan las mezclas de etanol y keroseno preparadas para su estudio.

Tabla 3.2. Porcentaje Mezcla Biodiesel – Aditivo (Keroseno y Etanol)

<b>Porcentaje</b>	<b>Biodiesel [ml]</b>	<b>Aditivo [ml]</b>
5%	475	25
10%	450	50
15%	425	75
20%	400	100

En el caso de los aditivos comerciales, la etiqueta marca la cantidad de aditivo a agregar a una cierta cantidad de combustible. Para el aditivo A1 el fabricante indica que al combustible le debemos de agregar 16 oz. de aditivo (0.471 L) por cada 125 galones de combustible (550.61 L). El porcentaje volumétrico de esta mezcla resulta de 0.086 % vol. siendo muy inferior a las mezclas de keroseno y etanol. Por lo que para esta relación nos referimos como la relación

recomendada por el fabricante (RRF A1), esta relación la conoceremos como RRF A1 100.

Con la finalidad de conocer que ocurre a las mezclas de combustible con diferentes proporciones de aditivo, se parte de la RRF 100 de este aditivo, se hacen mezclas proporcionales a 75, 50 y 25 % de la relación recomendada.

Para el aditivo A2, el fabricante indica que al combustible le debemos de agregar 32 oz. de aditivo (0.951 L) por cada 30 galones de combustible (132.15 L), siendo la proporción para obtener el máximo rendimiento. El porcentaje volumétrico de esta mezcla resulta de 0.71% siendo muy inferior a las mezclas de keroseno y etanol. Por lo que para esta relación nos referimos como la relación recomendada por el fabricante (RRF A2).

De igual manera que con el aditivo A1, se analizan las proporciones correspondientes a 75, 50 y 25%.

Para la preparación de 500 ml de mezcla biodiesel – aditivo comercial en diferentes proporciones, requiere la adición de aditivo que se muestra en la Tabla 3.3

Tabla 3.3. Porcentaje de aditivo en la mezcla con respecto al RRF

<b>% de RRF</b>	<b>A1 [ml]</b>	<b>A2 [ml]</b>
100	0.4277	3.6
75	0.321	2.7
50	0.214	1.8
25	0.107	0.9

### 3.2.2 Mezclado

Para evitar posibles incertidumbres, se utilizó el mismo método de mezclado para todas las muestras; una vez que el aditivo se agrega en el mismo frasco del biodiesel, se utiliza un agitador mecánico a una velocidad de 200 RPM, por seguridad de los frascos y para evitar posibles derrames se decidió trabajar a esa velocidad únicamente. Una velocidad mayor, origina vibraciones las cuales potencializan el riesgo de un incidente, y por consiguiente la posible pérdida de las muestras.

### 3.3 Punto de niebla

Para el estudio de esta propiedad se utiliza el equipo Phase Technology Modelo CPA-70X (Technology, 2002), este estudio se realizó en las instalaciones de la compañía United Oil (Pittsburgh, Pennsylvania) quién donó el biodiesel soja usado para las pruebas.

El equipo trabaja utilizando la norma ASTM (D5773, 2005), el cual consiste en enfriar de manera constante el combustible líquido, hasta encontrar la formación de cristales dentro del mismo.

La operación del equipo se basa en el cambio de la difracción de la luz que pasa por la muestra al formarse los primeros cristales de cera. El cambio es detectado por un juego de lentes debidamente calibrados como se muestra en la Figura 3.1.



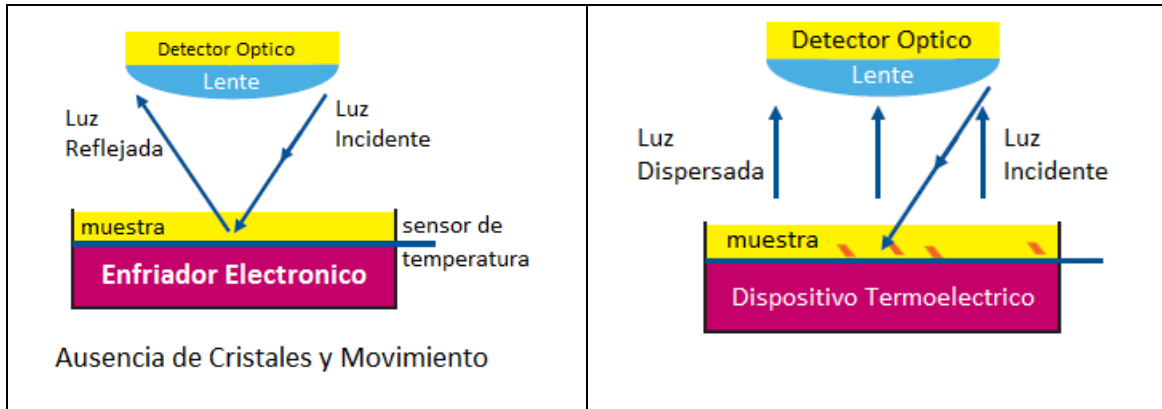


Figura 3.1. Modo de detectar la aparición de los cristales en el combustible del equipo 70X

El resultado de la prueba es una gráfica que consta de tres etapas como se muestra en la Figura 3.2. La primera es la etapa de detección, donde se enfría la muestra de manera paulatina. La temperatura disminuye en rangos de 1 grado centígrado hasta que el sensor óptico recibe una señal más intensa debido a la formación de cristales. La segunda etapa conocida como estabilización, hace que el combustible líquido, llegue a una temperatura superior a la cual se formaron los cristales. Finalmente pasa a la etapa de verificación donde se vuelve a enfriar la muestra, pero en esta ocasión en rangos desde  $0.1^{\circ}\text{C}$ , hasta  $0.04^{\circ}\text{C}$  según muestra la información arrojada por el equipo. Se sigue el mismo procedimiento que en la etapa de detección, y el equipo realiza el cálculo de manera automática.

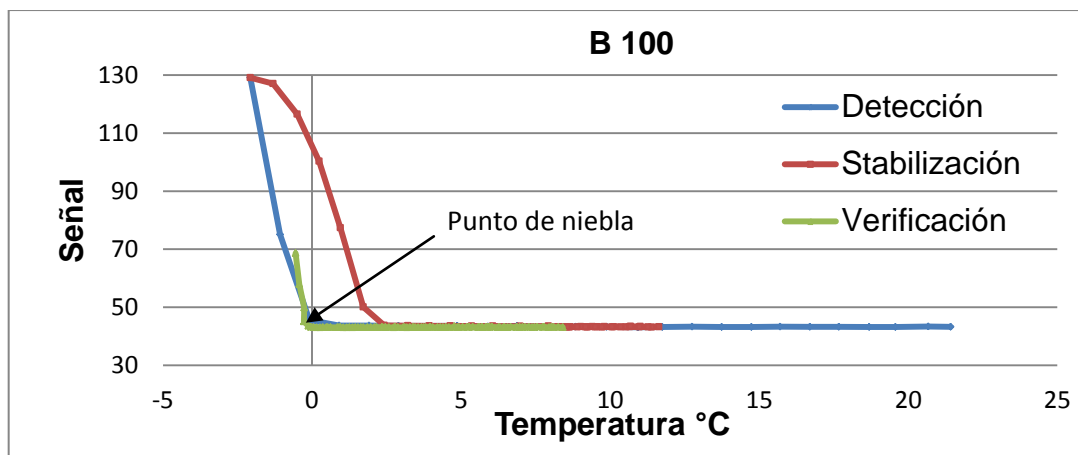


Figura 3.2. Etapas en la detección del punto de niebla

### 3.4 Punto de flujo

Para la realización del estudio sobre el punto de flujo, se utilizaron las instalaciones disponibles en la Universidad de Duquesne (Pittsburgh, Pennsylvania).

El procedimiento que se siguió el descrito en la norma ASTM D97, el cual consta de una inspección visual de la muestra. Este establece que la prueba debe de ser realizada introduciendo la muestra a un baño térmico a  $-18^{\circ}\text{C}$ , y se debe de empezar a examinar cuando la temperatura al centro llegue a  $9^{\circ}\text{C}$  por encima de la temperatura esperada. Para examinar la muestra, esta se debe de sacar del baño térmico, ponerla en posición horizontal, si no hay movimiento por 5 segundos, se registra la temperatura, se le suman  $3^{\circ}\text{C}$ , y ese valor corresponde a la temperatura del punto de flujo. Cuando la temperatura de la muestra baja a  $-6^{\circ}\text{C}$  y no ha alcanzado este punto, se procede a cambiar la muestra a un baño térmico el cual se encuentra a  $-33^{\circ}\text{C}$ , y se sigue el mismo procedimiento, hasta que la muestra no fluya.

El estudio se llevó a cabo con ciertas modificaciones debido a la inaccesibilidad al material necesario para realizar la prueba, conforme a la norma. En vez de usar baños térmicos a las temperaturas indicadas, se utilizó un congelador de nivel industrial, el cual tiene una temperatura fija de  $-12^{\circ}\text{C}$ . Las muestras en ningún momento se sacaron del espacio donde se encontraban para su inspección. Las muestras no se revisaban cada  $3^{\circ}\text{C}$  de decremento en la temperatura, si no que se inspeccionaban visualmente en busca de movimiento dentro de la cámara fría, estas inspecciones se hicieron en intervalos desde 1 hora, hasta 5 minutos. Una vez que las muestras no presentaban movimiento por 5 segundos, se registró la temperatura, usando un termómetro digital marca Taylor, el cual es capaz de medir diferencias de hasta  $0.1^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5 Poder Calorífico

El poder calorífico de las muestras, se estudio usando una bomba calorimétrica de la marca Parr, modelo 1341, la cual se basa en el método ASTM (D240, 64). La prueba consiste en hacer que 1 gramo de combustible haga combustión por ignición de un alambre fusible a una presión de 30 atmosferas alcanzadas con oxígeno industrial. Cuando se activa el alambre fusible a través de una corriente eléctrica (a este proceso se le llama disparo), este prende el combustible liberando energía en forma de calor, la cual es absorbida por un baño de agua del cual se conoce su masa y se lleva un registro detallado de la temperatura. La temperatura del agua que rodea el recipiente se registra con un termómetro calibrado para tomar lecturas conforme avanza el tiempo, resultando en una curva como se muestra en la Figura 3.3.

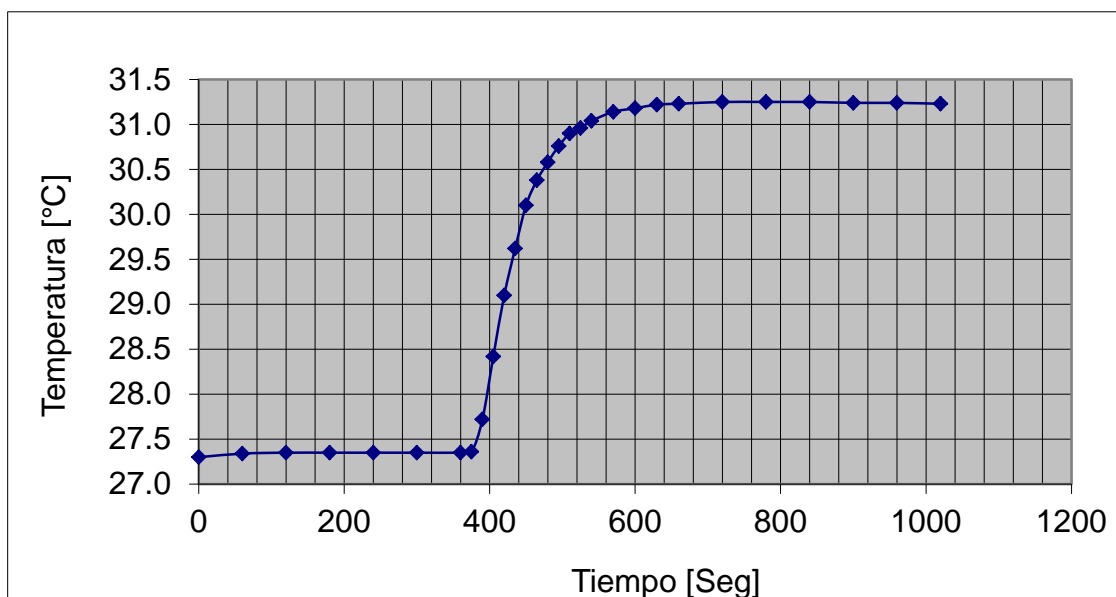


Figura 3.3. Curva característica para la determinación del poder calorífico superior

Siguiendo los pasos que indica el manual de la bomba, se resuelven las ecuaciones que se explican a continuación.

Para determinar el valor del poder calorífico de la muestra  $H_g$ , es necesario hacer algunas correcciones debidas a la cantidad de energía absorbida por la formación de ácido sulfúrico ( $e_1$ ) y ácido nítrico ( $e_2$ ), además de una corrección por la energía consumida por el alambre fusible ( $e_3$ ), como lo muestra la Ecuación (3.1)

$$H_g = (tW - e_1 - e_2 - e_3) / m \quad (3.1)$$

Donde  $t$  representa el Incremento total de la temperatura,  $W$  la constante del calorímetro y  $m$  la masa del combustible usada en la prueba.

El incremento total de temperatura  $t$  se determina a partir de la temperatura al momento del disparo  $t_a$ , y la final  $t_c$  como se muestra en la Ecuación (3.2).

$$t = t_c - t_a - r_1(b-a) - r_2(c-b) \quad (3.2)$$

Donde  $a$ , es el tiempo al momento del disparo,  $b$  es el tiempo donde la temperatura alcanza el 60% de incremento del total registrado (cercano a 0.1 min),  $c$  es el tiempo posterior al disparo en el cual el incremento de la temperatura, se hace constante o nulo. Por su parte  $r_1$  es la razón de cambio ( $^{\circ}\text{C}$  ó  $^{\circ}\text{F}$  / minuto) en los 5 minutos previos al disparo y  $r_2$  representan la razón de cambio ( $^{\circ}\text{C}$  ó  $^{\circ}\text{F}$  / minuto) a la cual la temperatura se eleva durante los 5 minutos posteriores al tiempo  $c$ .

La constante del calorímetro  $W$  se determina utilizando algún combustible del cual su poder calorífico sea conocido, el manual indica que se debe de usar ácido benzoico, cuyo poder calorífico es de 6,318 cal/gr. El procedimiento es el mismo que el descrito anteriormente. En este caso la constante se determina como se describe en la Ecuación (3.3)

$$W = (Hm + e_1 + e_3) / t \quad (3.3)$$

Donde  $H$  representa al poder calorífico del combustible usado,  $m$  es la masa del ácido benzoico,  $e_1$  = La cantidad de solución usada para neutralizar el ácido nítrico formado por la combustión (ml), multiplicado por su factor correspondiente (cal/ml). Al calcular la constante del calorímetro, se determina un valor de 2,488.40 cal/ $^{\circ}\text{C}$ .

Mediante una titulación con una solución de carbonato de sodio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [3.84 gramos en 1 litro de agua] ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y naranja de metilo, se determina la cantidad de carbonato de sodio para neutralizar el ácido nítrico formado y su equivalencia en energía ( $e_1$ ). La energía de formación del ácido nítrico se determina sabiendo que se requiere 1 cal por mililitro de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Así si se requieren 16 ml de carbonato de sodio para neutralizar el ácido, la energía de formación es de 16 cal.

La energía de formación del ácido sulfúrico representada por  $e_2$  se debe de determinar, si el porcentaje de sulfuro contenido en el combustible es mayor a 0.1, el valor a sustituir en la Ecuación (3.1) se calcula a través de la Ecuación (3.4), el porcentaje de sulfuro en un combustible, se puede obtener usando el proceso ASTM D271 (Parr, s.f.).

$$e_2 = (14)(c_2)(m) \quad (3.4)$$

Debido a que el biodiesel es un combustible libre de azufre, la energía de formación de ácido sulfúrico se puede despreciar.

Finalmente se realiza el cálculo del factor de corrección por la cantidad de energía utilizada para fundir el alambre níquel – cromo  $e_3$ . Este consiste en cuantificar la longitud ( $l_1$ ) o masa inicial ( $m_1$ ) y compararla con el residuo después de la prueba ( $l_2$  y  $m_2$ ) como se muestra en la Ecuación 3.5a y 3.5b. Tomando la longitud como base, la relación es que cada centímetro requiere 2.3 cal para fundir el alambre. Si se toma el peso, se requerirán 1400 cal por gramo de alambre fundido.

$$e_3 = (2.3)(l_1 - l_2) \quad (3.5a)$$

$$\text{ó}$$

$$e_3 = (1400)(m_1 - m_2) \quad (3.5b)$$

### Conclusiones

En este capítulo se presentan las técnicas de medición, normas y estándares para realizar mediciones sobre el punto de niebla y flujo, así como del poder calorífico. En lo referente al Punto de Niebla, se decidió utilizar ese método

---

mecanizado, debido a la mayor exactitud que se obtiene en los resultados. El método mecanizado es más exacto que el visual, debido a que en el proceso visual, el detectar el momento en el cual se forman los primeros cristales, queda a criterio de la interpretación de cada persona, mientras que en el proceso mecanizado, la refracción de la luz incidente sobre la mezcla (Figura 3.1), permite una detección mucho más precisa, debido a la eliminación del factor humano para la realización del experimento.

Para el Punto de Flujo, se tuvo acceso a un laboratorio, el cual pudiese cumplir con las características necesarias a nuestras conveniencias. La base para realizar la experimentación sobre el Punto de Flujo, fue el método ASTM D97, el cual consta en una inspección visual, sin embargo, debido a la inaccesibilidad del equipo necesario para realizarlo conforme a la norma, fue que se emplearon las modificaciones ya mencionadas en el capítulo.

En lo referente al Poder Calorífico de las mezclas, se trabajó con el equipo Parr modelo 1341. La determinación del poder calorífico se realiza mediante los cálculos presentados en la Sección 3.5. En la actualidad existen versiones recientes del equipo que presentan el resultado de manera digital y en cuestión de minutos, y con menor margen de error, logrando así facilitar el estudio de esta propiedad.

El trabajo conjunto entre la universidad de Duquesne y la UANL, permitió la obtención de muestras de biodiesel y del uso de equipo especializado para la determinación de las propiedades en frío de las muestras. Los procesos mecanizados se realizan en menor tiempo y tienen mayor exactitud. Por lo cual podemos concluir, que los procesos mecanizados siempre serán una mejor opción, sin embargo, el precio para adquirir dichos equipos, es más elevado a los que involucran una mayor participación humana.

---

## **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

---

La fuente de procedencia de un biocombustible juega un papel importante en sus propiedades físicas. Éstas se encuentran dentro de un rango como se presentó en la Tabla 1.1. En algunas ocasiones es deseable modificar las propiedades en beneficio de su uso bajo ciertas condiciones. Es importante evaluar que la mezcla resultante, no afecte en gran medida el poder calorífico, de manera que no se vea comprometido el desempeño del motor con su uso. En esta sección se estudia el efecto de cuatro compuestos sobre el punto de niebla y el punto de flujo del biodiesel de soja. Dos aditivos comerciales, etanol y keroseno, finalmente se evalúa el poder calorífico de la mezcla resultante.

### 4.1 Punto de Niebla

La determinación del punto de niebla, se realizó por triplicado mediante la técnica ASTM D5773 presentada en la Sección 3.3. Los aditivos empleados tienen un punto de congelación por debajo del punto de congelación de biodiesel de soja puro, por lo que se espera observar una disminución de ésta propiedad. Dado que el porcentaje volumétrico de los aditivos comerciales no alcanzan el 1% (El porcentaje se determinó como se describe en la Sección 3.2.1), los resultados de éstos se presentan en gráficas independientes. Debido



---

a que los aditivos comerciales no sólo contienen un compuesto para mejorar una sola de las características del combustible, el uso en exceso de éste podría desencadenar efectos negativos sobre el desempeño del motor, razón por la cual no se exploraron concentraciones mayores a las recomendadas por el fabricante.

Se determinó que el biodiesel de soja puro B-100 tiene un punto de niebla de 0.3 °C. El aditivo A1 (consultar detalles en Sección 3.1.3) es el que requiere menor porcentaje volumétrico para lograr los beneficios deseados como lo recomienda el fabricante. Punto que se logra cerca del 0.09% vol. Se observa que con 0.04%vol la temperatura del punto de niebla disminuye, sin embargo el punto con 0.09%vol. el valor incrementa respecto a la lectura anterior como se observa en la Figura 4.1. Este posible efecto se puede deber a la fracción de muestra usada para el estudio, ya que el porcentaje volumétrico del aditivo es muy bajo. Con el uso del aditivo como lo recomienda el fabricante se logra una disminución de temperatura de 0.3 °C.

El aditivo A2 tiene un porcentaje volumétrico que va de 0.18 a 0.72 como se mencionaba con anterioridad en la Tabla 3.3. En este caso se puede observar una tendencia decreciente a medida que se incrementa el aditivo. El punto de operación recomendado por el fabricante es de 0.71%Vol logrando una disminución de la temperatura de 0.76°C como se puede observar en la Figura 4.1. El cambio tan insignificante de temperatura de ambos aditivos se atribuye al bajo porcentaje volumétrico que se usa.

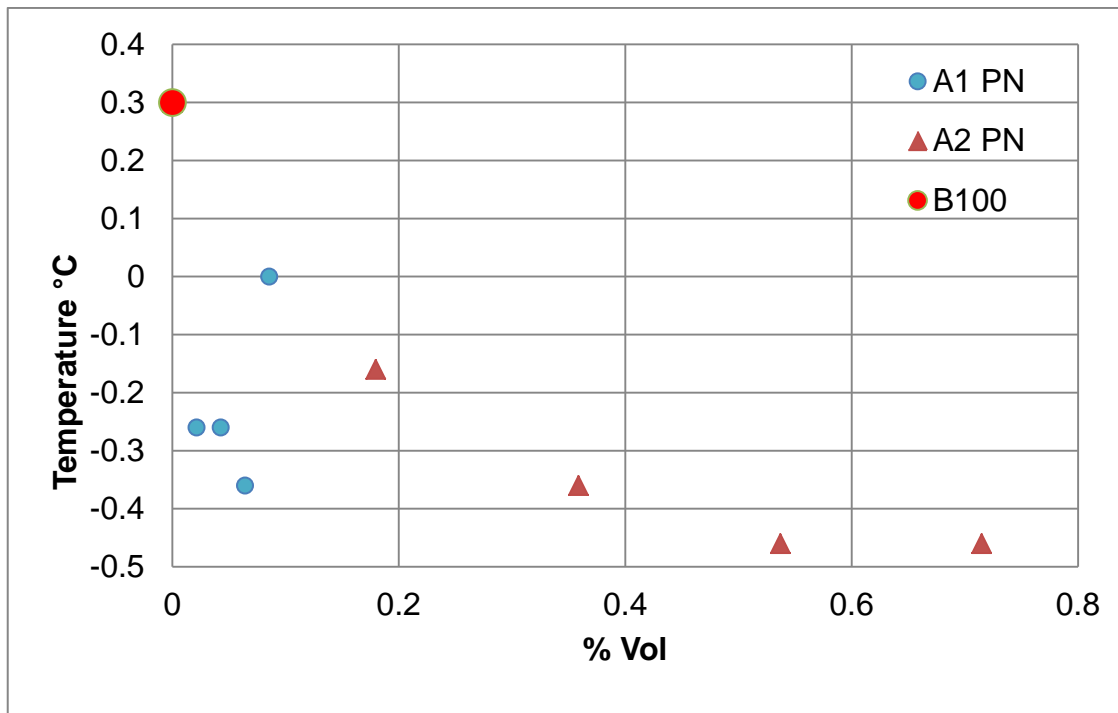


Figura 4.1. Efecto del porcentaje de aditivos comerciales en el punto de niebla del biodiesel a base de soja

Por otro lado, el etanol y keroseno se probaron en incrementos del porcentaje volumétrico de 5% hasta alcanzar una concentración del 20%. Nuevamente la referencia es el biodiesel de soja puro B-100 el cual tiene un punto de niebla de 0.3°C. El etanol muestra una tendencia decreciente hasta el 15% en volumen, punto a partir del cual se mantiene casi constante. Como se observa en la Figura 4.2. la máxima disminución de temperatura lograda es al 15 y 20 % vol. y esta se encuentra en el orden de 2°C.

El keroseno por su parte muestra una tendencia decreciente aproximadamente lineal alcanzando una disminución de temperatura hasta el orden de -5.4°C bajo una concentración del 20% vol. como se observa en la Figura 4.2.

Una disminución de temperatura comparable con los aditivos comerciales se logra con una concentración de 5% vol. tanto del etanol como del keroseno.

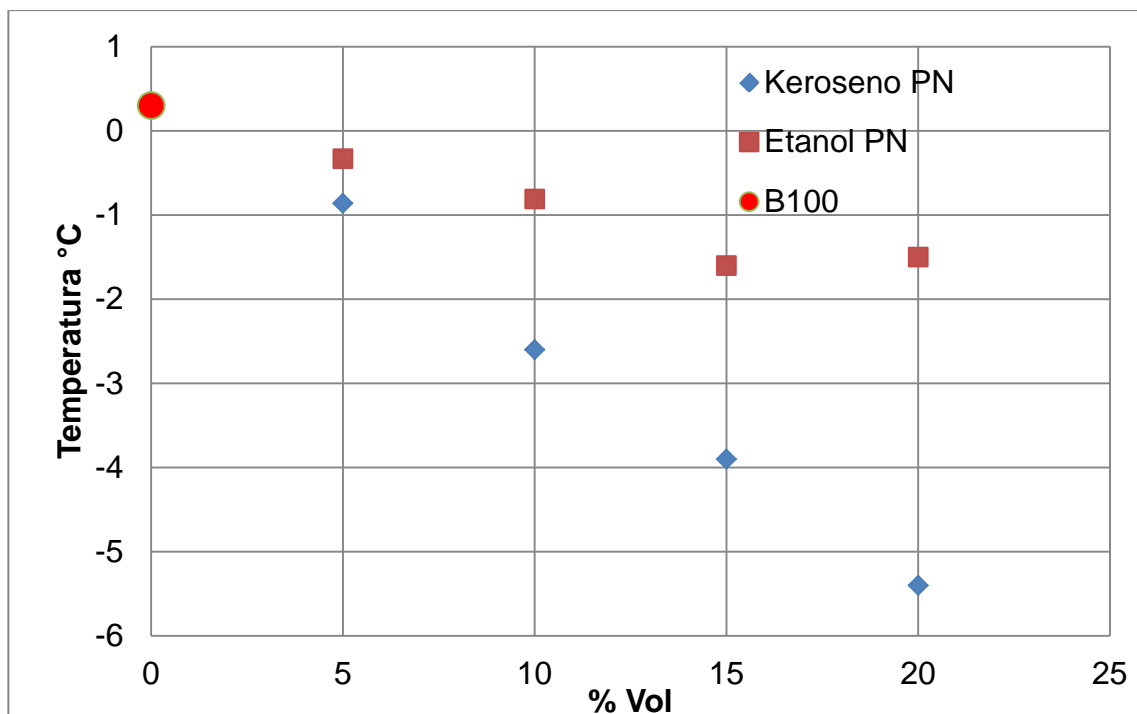


Figura 4.2. Efecto del porcentaje del aditivo etanol y keroseno en el punto de niebla del biodiesel a base de soja

La Tabla 4.1 nos permite hacer un comparativo en deltas de temperaturas, tomando como referencia la del B100. El aditivo A1 nos genera un delta de 0.66°C, A2 0.76°C, Keroseno 5.7°C, y Etanol 1.8°C.

Tabla 4.1 Temperaturas mínimas obtenidas sobre el Punto de Niebla en °C

B100	A1	A2	Keroseno	Etanol
0.3	-0.36	-0.46	-5.4	-1.6

Estos resultados se obtuvieron a los porcentajes de; RRFA1 75%, RRFA2 100%, K20% y E75% respectivamente.

Los resultados nos muestran que el compuesto que logra una mejor disminución de temperatura es el keroseno a una concentración de 20%vol.

#### 4.2 Punto de Flujo

La determinación de esta propiedad, se hizo por triplicado siguiendo el procedimiento explicado en la Sección 3.5. De igual forma que en el punto de niebla, nuestro punto de partida es el biodiesel puro de aceite de soja, cuyo punto de flujo se encontró en el orden de los  $-2.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

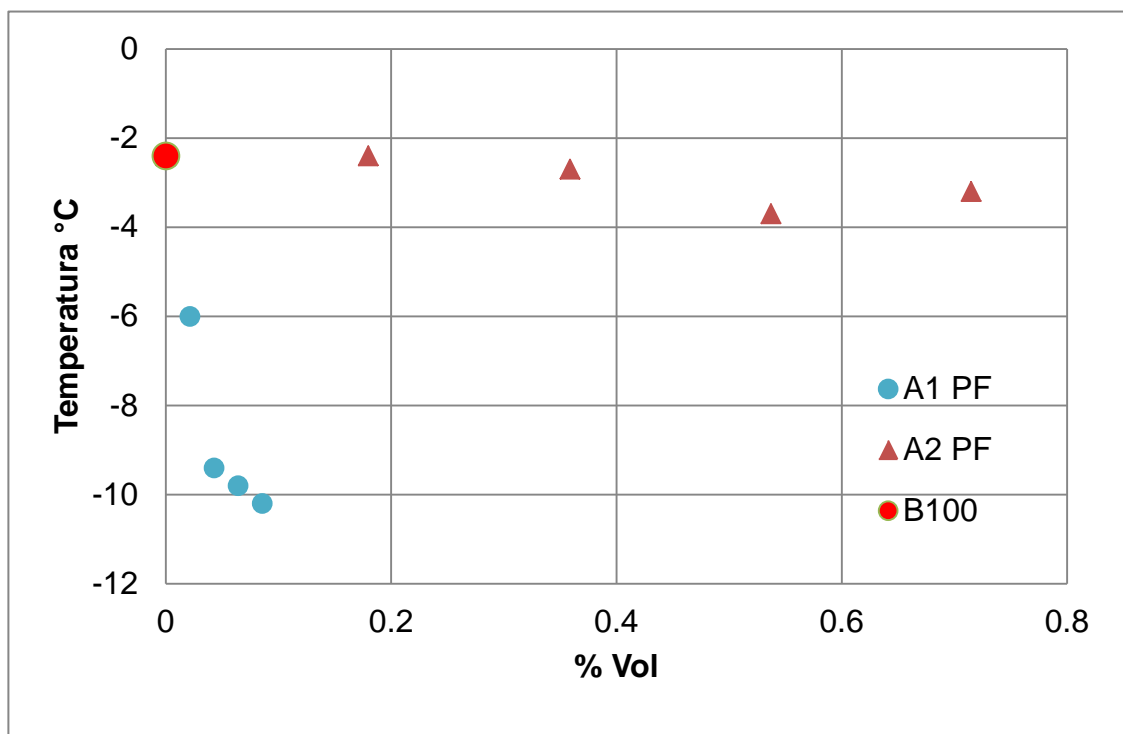


Figura 4.3. Efecto del porcentaje de aditivos comerciales en el punto de flujo del biodiesel a base de soja

El aditivo comercial A1 tuvo un decremento sobre el punto de flujo hasta una temperatura en el orden de los  $-10.2^{\circ}\text{C}$ , siguiendo una tendencia aproximadamente lineal a partir del porcentaje volumétrico de 0.04, hasta el porcentaje volumétrico de 0.09%.

La temperatura mínima de  $-10.2^{\circ}\text{C}$ , se obtuvo con el porcentaje volumétrico de 0.09%, un decremento de casi  $8^{\circ}\text{C}$  de diferencia. Podemos observar en la Figura 4.1, que este aditivo sobre el punto de niebla, no tuvo gran impacto, sin embargo sobre el punto de flujo, fue el más efectivo al compararlo con el A2.

El aditivo comercial A2, disminuyó la temperatura del punto de flujo, hasta el orden de los  $-3.7^{\circ}\text{C}$  (60% de mejora) a 0.54% volumétrico. Sin embargo, se presenta un incremento en la temperatura al momento de llegar a 0.72 % volumétrico. Esto nos deja entrever, que es mejor utilizar el aditivo a un RRF 75%, que utilizar este aditivo a como proclama el fabricante (RRF).

En lo referente al keroseno y el etanol, nuestro punto de comparación es Bhale, et al., (2009), recordando que él estudio un biodiesel distinto al nuestro. Los resultados que presenta sobre el punto de flujo, muestran que el etanol al 20% volumétrico, se logra llegar hasta  $-4^{\circ}\text{C}$ . En nuestro caso, la mezcla E5 llega a una temperatura en el orden de  $-4.4^{\circ}\text{C}$ , mientras que la temperatura mínima que se logro obtener, fue de  $-5^{\circ}\text{C}$ . Ésta temperatura mínima se logro a partir de 10% volumétrico, y ya no bajo más a partir de ahí.

Al ver que la temperatura mínima obtenida con el etanol esta en el orden de  $-5^{\circ}\text{C}$ , y no disminuyó más desde ahí para esta propiedad, podríamos concluir, que el etanol mezclado con biodiesel de soja, logra disminuir la temperatura del punto de flujo, hasta el orden de  $-5.15^{\circ}\text{C}$ , y esto se logra mezclando un 10% volumétrico de etanol con biodiesel.

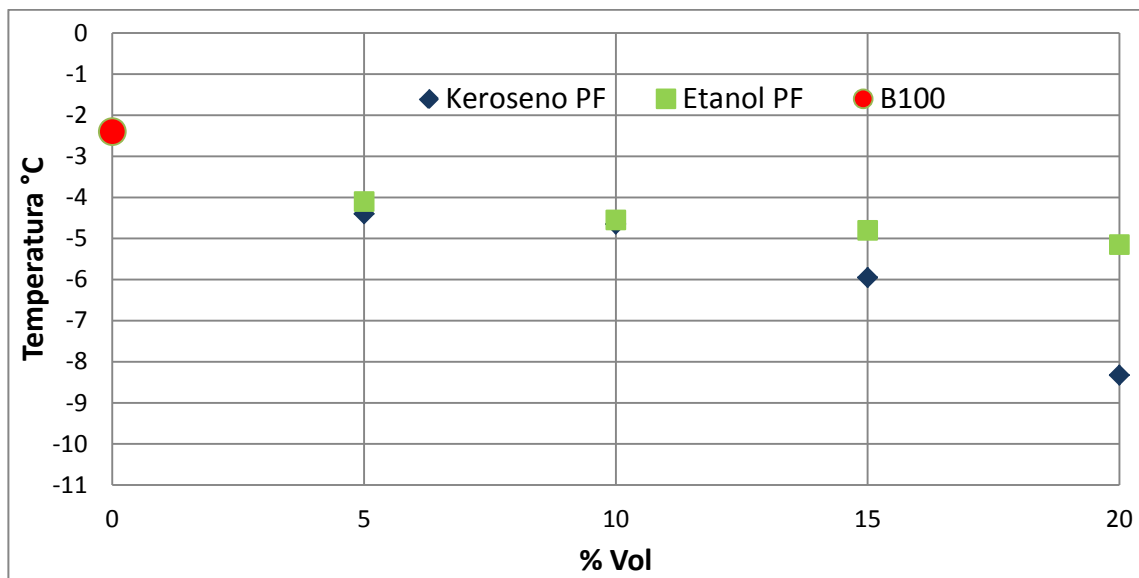


Figura 4.4. Efecto del porcentaje de aditivo etanol y keroseno en el punto de flujo del biodiesel a base de soja

El keroseno, muestra una tendencia pronunciada a seguir disminuyendo la temperatura a la cual se pudiese llegar con el mismo, al incrementar el porcentaje volumétrico, sin embargo en la Sección 3.1.2 se muestra que la temperatura de congelación del keroseno, se puede llegar a encontrar en el orden de los  $-94^{\circ}\text{C}$ . En este estudio la temperatura mínima a la cual puede llegar con el keroseno, se encuentra en el orden de  $-8.3^{\circ}\text{C}$  con un porcentaje volumétrico de 20%.

Tabla 4.2 Temperaturas mínimas obtenidas sobre el Punto de Flujo en  $^{\circ}\text{C}$

B100	A1	A2	Keroseno	Etanol
-2.4	-10.2	-3.2	-8.3	-5.15

Estos resultados, se obtuvieron con el RRFA1 100%, RRFA2 75%, K100 y E10 respectivamente.

Tomando de referencia el B100, los deltas de temperatura obtenidos, son de 7.8°C para A1, 0.8°C para A2, Keroseno con 6.5°C, y 2.6°C para con el Etanol.

Cuando comparamos los datos de los aditivos comerciales, contra el keroseno y el etanol, podemos observar que cuando se baja la concentración de aditivo comercial a la muestra de biodiesel, el keroseno y etanol llegan a temperaturas similares, por lo tanto, se concluye que el keroseno y el etanol, son eficaces en disminución de la temperatura de los Puntos de Niebla y Flujo sobre el biodiesel a base de soja, cuando se comparan contra aditivos comerciales.

#### 4.3 Poder Calorífico

Este trabajo también incluye el análisis de la mezcla de biodiesel a base soja con aditivos sobre el poder calorífico.

Al estudiar esta propiedad, se encontró que el biodiesel tiene un poder calorífico en el orden de los 40 MJ/kg. Comparando el poder calorífico del B100, contra el poder calorífico mínimo obtenido empleando los aditivos comerciales, obtenemos una disminución del 0.46%, la cual es mínima, cuando se busca obtener el menor impacto sobre esta propiedad. El aditivo comercial que dio tal disminución fue el A2 a 0.72% volumétrico. Observando la tendencia de este aditivo comercial, se ve que después del porcentaje volumétrico de 0.36%, este tiende a hacerse constante. Las diferencias entre los valores obtenidos para 0.36% y 0.72% se encuentran en el orden de 4kJ/kg.

El poder calorífico obtenido con el aditivo A2, muestra una irregularidad, como se puede observar en la figura 4.5. Esta irregularidad se encuentra en el porcentaje volumétrico de 0.54 (RRF 75). Al analizar la muestra para dicho

porcentaje, se encuentra que el Poder Calorífico es mayor, al obtenido con el RRF 50 y RRF 100. Esto se puede deber a la fracción de muestra usada para el estudio, ya que el porcentaje volumétrico del aditivo es muy bajo.

El aditivo A1, mostró menor disminución sobre el poder calorífico, dando inclusive una disminución casi de manera lineal. En lo referente a las propiedades en frío, también mostró mejor desempeño sobre ellas que al aditivo A2. Con esto se concluye, que entre estos dos aditivos, el A1 es del cual se obtienen los mejores resultados.

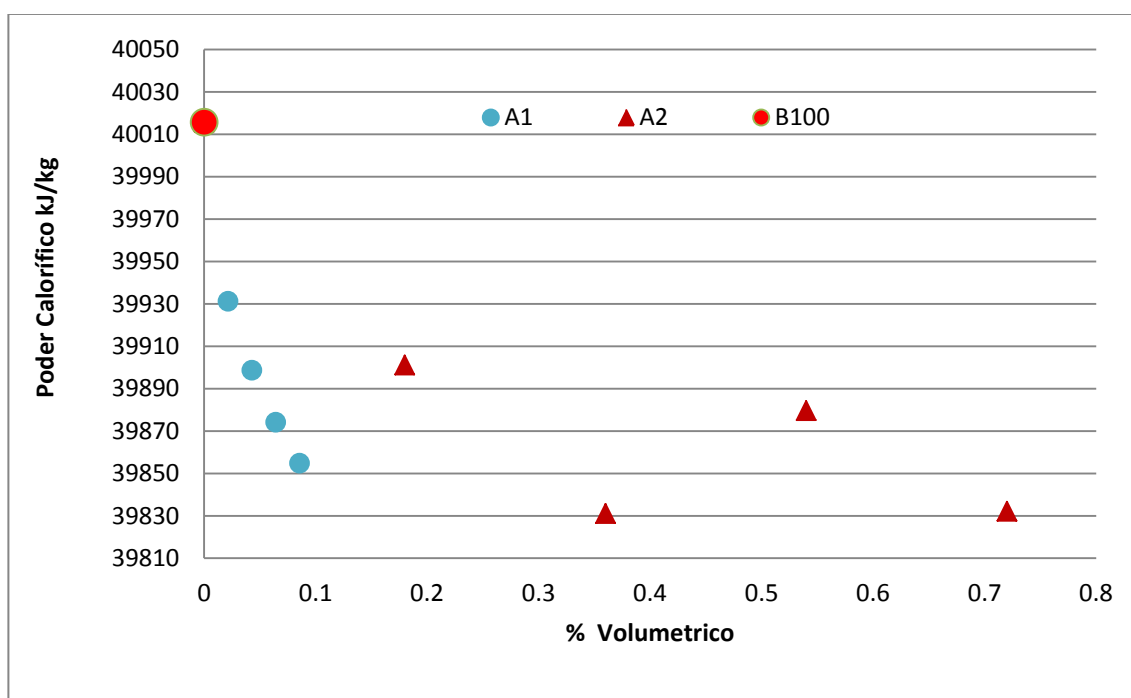


Figura 4.5. Efecto del porcentaje de aditivos comerciales en el poder calorífico del biodiesel a base de soja

El keroseno, tiene un poder calorífico superior al del biodiesel a base de soja (46MJ/kg), por lo que se espera, un incremento en el poder calorífico de estas muestras.



El etanol tiene un poder calorífico muy inferior al del biodiesel (27MJ/kg), teniendo aquí en cuenta que se busca la mínima disminución del poder calorífico de la muestra original, no se incrementa el porcentaje volumétrico del etanol, a más del 20% volumétrico.

Tanto el keroseno y el etanol, dan una tendencia de manera casi lineal al incremento, como a la disminución del poder calorífico respectivamente, como se puede observar en la Figura 4.6.

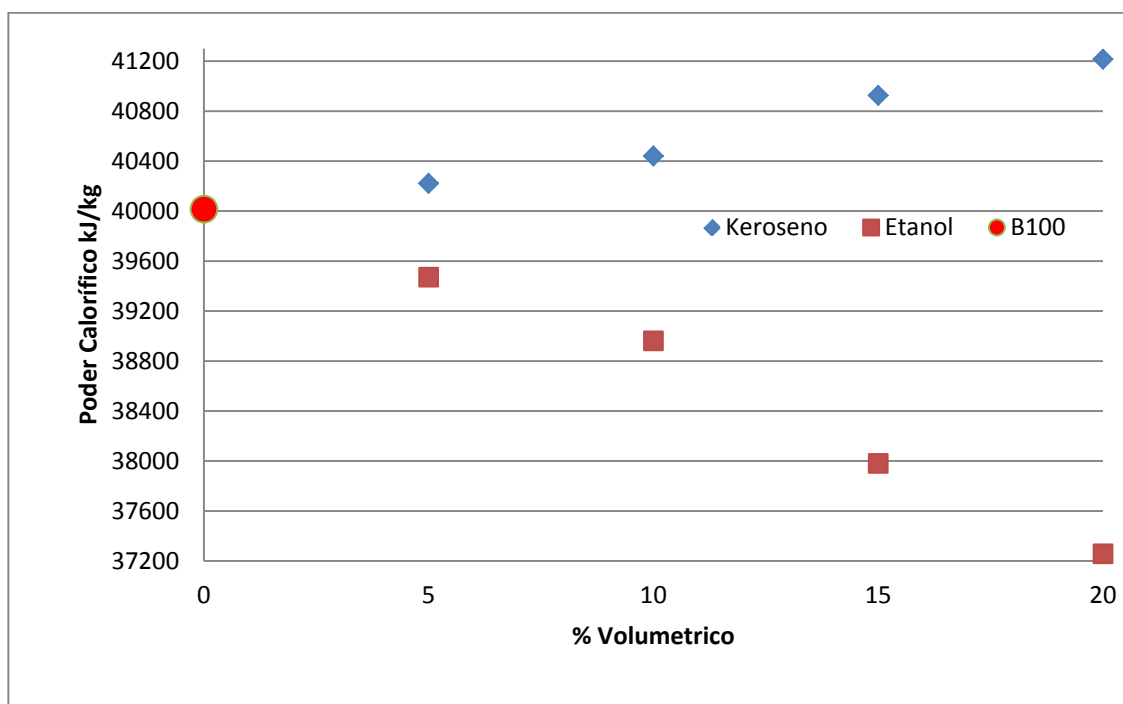


Figura 4.6. Efecto del porcentaje de aditivo etanol y keroseno en el poder calorífico del biodiesel a base de soja

El keroseno logra dar un incremento en el poder calorífico en el orden del 3% al usarse en un 20% volumétrico, mientras que con el etanol, se tuvo una disminución en el orden de 6.9% al 20% volumétrico.

Zöldy (2011), realizó un estudio sobre mezclas etanol-diesel, y biodiesel-diesel. Entre las propiedades físicas que estudió, se encuentra el número de cetano. El encontró que el número de cetano en el diesel disminuye en un 6%, cuando se mezcla etanol en un porcentaje de 10 %vol. En el estudio realizado sobre biodiesel-etanol 10% vol, se encuentra una disminución del 2.63% en el poder calorífico.

El estudiar una posible correlación entre el número de cetano, y el poder calorífico de un biocombustible, se encuentra como tema interesante a investigar en el futuro; esta idea surgió debido a que la tendencia que tiene el etanol sobre el número de cetano, estudiados por Zöldy, (2011) es similar a la que se encontró sobre el poder calorífico. La Figura 4.7 muestra los resultados del número de cetano presentados por Zöldy, (2011).

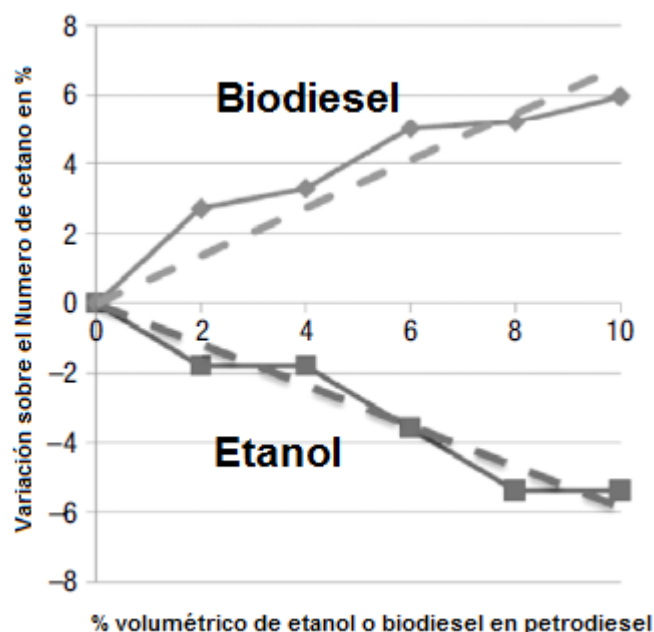


Figura 4.7. Variación en % sobre el numero de cetano al agregar etanol o biodiesel (Gráfica modificada en nomenclatura) (Zöldy, 2011)

Al comparar todos los datos de este estudio, se concluye que el aditivo A1, es el que mejor se adapta a nuestras necesidades de disminuir el punto de niebla, el punto de flujo, y no variar en gran proporción el poder calorífico de la mezcla.

El keroseno, sería el que le seguiría en preferencia, debido a su gran disminución en ambas propiedades en frío del biodiesel, y mejor aún, un incremento en el poder calorífico del mismo. Sin embargo la cantidad de keroseno para hacer mezclas, en misma cantidad a la del Aditivo comercial A1, es enorme. Es decir, sólo se emplean 0.471 lts de aditivo, mientras que si se deseara con las mismas propiedades del keroseno, se necesitarían 110 lts.

El etanol por su parte, se puede obtener a partir de fuentes renovables, por lo cual cuando se busca una mejora, no solo interesa que ésta mejore las propiedades, sino que también su impacto sobre el medio ambiente sea mínimo. Desafortunadamente el poder calorífico disminuye y lleva a un mayor consumo de combustible para recorrer la misma distancia. Con la finalidad de hacer un estudio comparativo, se podría fijar una distancia a recorrer y utilizar mezclas y tipos de combustible, midiendo emisiones y consumo, este trabajo se deja para su estudio futuro.

### Conclusiones

Recordando que los aditivos comerciales, son una mezcla de distintos compuestos provenientes de fuentes petrolíferas, la tabla 4.1, muestra que la diferencia sobre el PN entre las mezclas con aditivos, es menor a las del keroseno o el etanol. Por lo que se concluye, que el keroseno y etanol, son mejores candidatos para mejorar esta propiedad, debido a los deltas de temperatura de 5.7 y 1.8 °C respectivamente.

La tabla 4.2, muestra un caso contrario al del punto de niebla. El aditivo comercial A1, muestra una mayor mejora sobre el punto de flujo que el

keroseno o el etanol. Por lo que se puede concluir, que la mezcla de los compuestos químicos en el aditivo A1, es la que da un mejor rendimiento, debido a que genera el mayor delta de temperatura ( $7.8^{\circ}\text{C}$ )

El principal problema de los aditivos comerciales, y del keroseno, es que todos provienen de fuentes petrolíferas, por lo cual a pesar de ser opciones viables, generan un dilema, si tanto el keroseno como el aditivo A1 da los mejores resultados de los 4 investigados, ¿Cuál es el que debiéramos de utilizar?, la respuesta se encuentra en la cantidad a utilizar. El keroseno dio el mayor delta de temperatura sobre el Punto de Niebla, y el segundo mayor delta de temperatura sobre el Punto de Flujo, sin embargo, se necesitan grandes cantidades de keroseno para obtener estos deltas, mientras que para el aditivo A1, necesita una menor porcentaje volumétrico para obtener las temperaturas mostradas en las tablas 4.1 y 4.2.

Si buscamos un menor uso de productos de fuentes petrolíferas, el aditivo A1, es la mejor opción, debido a su bajo porcentaje volumétrico. Sin embargo, el etanol es el que sigue en preferencia, debido a que puede ser obtenido a partir de recursos renovables. Además de que su uso como aditivo, muestra tener mejoras sobre las propiedades en frío.

Si comparamos las tendencias que siguen el etanol y el keroseno, podemos ver que son similares tanto en PN, como en el PF. Mientras que de los aditivos comerciales, no pudiéramos decir lo mismo, debido a que estos aditivos se enfocan más a interactuar con los ácidos grasos insaturados, que con los saturados.

En lo referente al Poder Calorífico, el keroseno es el primero en la lista de preferencias, debido al incremento del 3% al 20% volumétrico. El segundo en la lista, sería el aditivo comercial A1, debido a que a su RRF 100, es el que menor disminución da, que si lo comparásemos, con el etanol a 20% vol. y el aditivo A2 a su RRF 100 correspondiente.

Buscando la opción de disminuir la necesidad, del uso de químicos provenientes de fuentes petrolíferas, el aditivo A1 es la mejor opción de las 4 estudiadas, debido a su bajo porcentaje volumétrico al RRF 100 (0.09%), y a la disminución mínima del PC, así como de su delta máximo para el PF.

Un estudio interesante a realizar en un futuro, será el de utilizar el etanol, y el aditivo A1, en combinación terciaria con el biodiesel, debido a la disminución de las emisiones generadas por la quema del biodiesel, y la mejora obtenida sobre el PF del aditivo comercial A1.

---

## **CAPÍTULO 5**

# **ESTUDIO ECONÓMICO**

---

El precio de los combustibles en el mercado internacional es variante, por estar sujeto a la ley de la oferta, la demanda, y la disponibilidad de los mismos. En México, el precio de los combustibles es fijado por estrategias federales, la cual consiste en un incremento gradual cada determinado tiempo. Conforme disminuyan las reservas de petróleo y se encarezca el costo de hidrocarburos, la obtención de combustibles de fuentes alternas será favorecida.

Debido a que la producción de biocombustibles compite con la producción de alimentos, ésta también presenta una fluctuación económica, derivada de la oferta y demanda.

Los aditivos comerciales que hoy en día existen en el mercado, provienen de fuentes petrolíferas, por lo cual generan una disyuntiva en el hecho de saber que las reservas se van a terminar algún día. Este problema también aplica para el caso del keroseno, mientras que por su parte, el etanol puede provenir de fuentes renovables. Sin embargo la producción de etanol generalmente proviene de fuentes alimenticias, lo cual genera también una competencia con el sector alimenticio.

Un caso que conocemos, es el precio del biodiesel hecho a base de soja, que se puede comprar en Pittsburgh Pensilvania, donde la compañía United Oil, lo

vende a un precio de 5 dólares con 30 centavos por galón. Mientras que el precio del petrodiesel, se encontraba en ese momento a 4 dólares por galón.

En este Capítulo se presenta un estudio económico realizado con la información económica del mes de abril del 2012. Se toma el precio de cada uno de los componentes que forman parte de la mezcla y se determina el costo total del combustible para hacer una comparación en cuanto a las propiedades en frío, poder calorífico y costo.

### 5.1 Determinación del costo de mezclas de combustible

Debido a que un combustible en su formulación requiere la adición de varios compuestos, su precio final estará dado por el porcentaje de cada una de las fracciones por su costo unitario (\$/L), de tal suerte que el costo de un bicombustible formulado se puede estimar según la Ecuación (5.1).

$$CC = \sum_{n=1} X_n C_n \quad 5.1$$

Donde CC representa el costo del combustible,  $X_n$  la fracción volumétrica del combustible o aditivo,  $C_n$  el costo del biocombustible o aditivo respectivamente.

### 5.2 Aditivos Etanol y Keroseno

El costo de etanol se toma según la variación diaria, que se puede consultar en (EthanolMarket, 2004) , el precio del keroseno se puede consultar en (nyserda, 2012).

Las muestras que se prepararon, son de medio litro cada una. La cantidad de aditivo necesario, se determina multiplicando su porcentaje volumétrico, por la

cantidad final de la muestra. La Ecuación (5.1) sirve como base para lograr este cálculo, cambiando CC por CA (Cantidad de aditivo),  $X_n$  se queda como la fracción volumétrica a utilizar, y  $C_n$  ahora se convierte en  $CT_M$  (Cantidad total de la muestra).

$$CA = X_n * CT_M \quad (5.2)$$

El costo de cada uno de las mezclas aditivo etanol y keroseno se presentan en la Tabla 5.1

Tabla 5.1: Precio de las mezclas de keroseno y etanol, a distintos porcentajes volumétricos

Muestra	Costo [\$Gal]	Muestra	Costo [\$Gal]
Etanol 5% vol	7.01	Keroseno 5% vol	5.96
Etanol 10% vol	8.92	Keroseno 10% vol	6.69
Etanol 15% vol	11.02	Keroseno 15% vol	7.5
Etanol 20% vol	13.44	Keroseno 20% vol	8.43

La Figura 5.1 nos muestra como queda la tendencia del costo del combustible, al ir incrementando el porcentaje volumétrico del etanol y el keroseno.



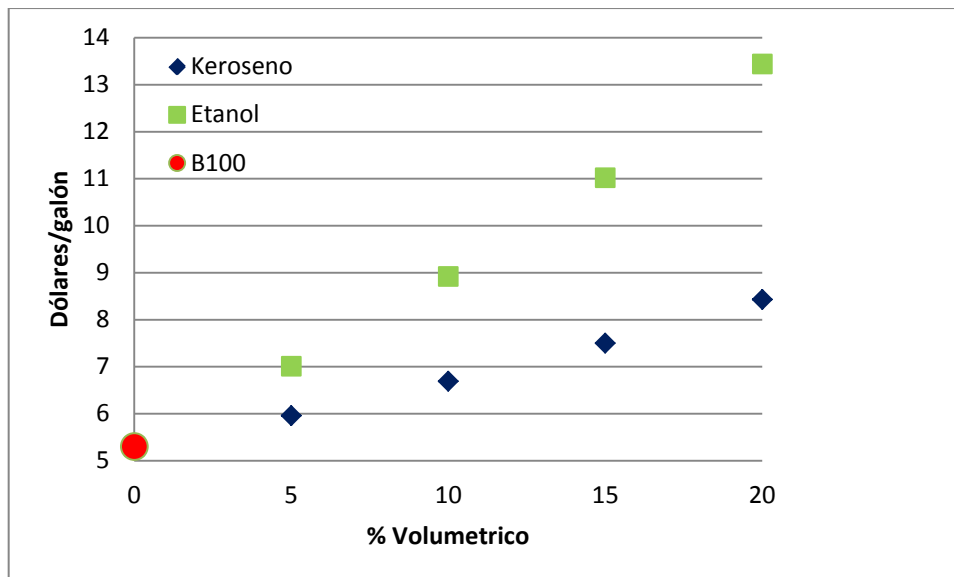


Figura 5.1 Precio Etanol y Keroseno

Existe una diferencia muy grande en la forma de determinar el costo del keroseno vs. el etanol. Mientras que el keroseno proviene del petróleo, y su precio está ligado a éste, el precio del etanol, depende de las fuentes de las que se puede obtener. Esto hace que el etanol se convierta en la mejor opción a futuro para ser utilizada entre estos alcoholes.

El etanol resulta en un precio por encima de los 13 dólares por galón, lo cual aún y que reduce las emisiones contaminantes emitidas a la combustión (Bhale, et al., 2009)(Cheenkachorn & Fungtammasan, 2009), no es una opción económicamente viable hoy en día, pues representa 2 o 3 o 4 veces el costo del combustible actualmente utilizado.

### 5.3 Aditivos comerciales

El costo de los aditivos comerciales se toma del expendio Pep Boys, estando el aditivo A2 a \$ 9.99 dólares más impuestos, por el envase que contiene 32

onzas, mientras que el aditivo A1, es el más caro, costando \$ 24.99 dólares más impuestos.

Los resultados de la sección 4.2 indican que el aditivo A1, tiene mayor efecto en las propiedades en frío, el costo total de la mezcla, resulta ser la más barata, como se muestra en la figura 5.2.

Tabla 5.2, Precio de las mezclas usando las diferentes Relaciones Recomendadas por el Fabricante

Muestra	Costo [\$/Gal]	Muestra	Costo [\$/Gal]
A1 25% RRF	5.36	A2 25% RRF	5.4
A1 50% RRF	5.41	A2 50% RRF	5.5
A1 75% RRF	5.48	A2 75% RRF	5.59
A1 100% RRF	5.53	A2 100% RRF	5.69

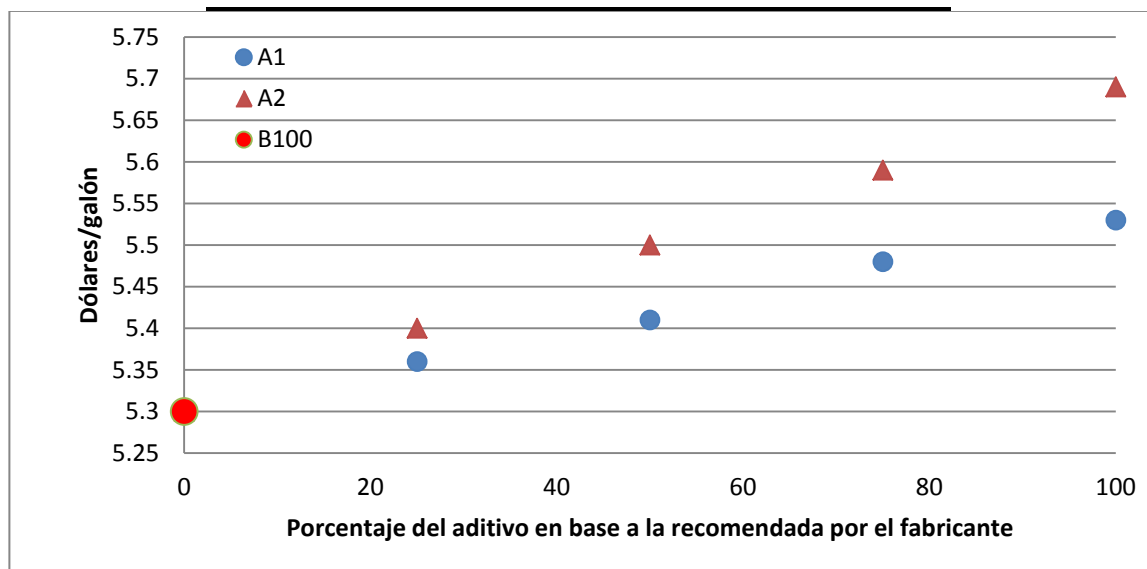


Figura 5.2. Efecto de la RRF de los aditivos comerciales sobre el precio de la mezcla con biodiesel a base de soja

El uso del aditivo A1 es el más económico de estos 2, su precio máximo es de 5.53 dls/gal, mientras que el precio máximo alcanzado por el aditivo A2, es de 5.69 dls/gal.

### Conclusiones

La volatilidad en los costos de productos derivados del petróleo, es impredecible, y genera una consternación cada vez que se quieren comprar alguno de estos, por lo que encontrar un combustible o un producto el cual no dependa en alguna medida de derivados petrolíferos, es una tarea complicada.

Cada precio fluctúa de acuerdo a la ley de la oferta y la demanda. En este Capítulo se presentó un estudio comparativo de los costos de los aditivos según el porcentaje utilizado para disminuir las propiedades en frío. Al observar los precios de los aditivos comerciales, el Aditivo A1 es el que genera la mayor polémica, debido a su alto costo como producto. Sin embargo al ver la cantidad de aditivo utilizado en las mezclas, y observando la Tabla 5.2, nos damos cuenta que, a pesar de su alto costo por unidad de venta, es la mejor opción.

Respecto al etanol y el keroseno, ambos muestran un incremento en el precio llegando a estar por encima del 100% del precio original, provocando que su uso como aditivos se limite a ciertas cantidades, de acuerdo a las necesidades del usuario, y su capacidad económica para adquirir estos productos. Por lo cual aún y que el etanol pueda provenir de fuentes renovables, hasta que su precio no sea económicamente viable, no es una opción factible en estos momentos. Además de que el etanol, es el que mayor precio tiene.

---

## ÍNDICE DE TABLAS

---

### Capítulo 1

Tabla 1.1. Comparación entre propiedades del biodiesel y petrodiesel..... 7

Tabla 1.2. Métodos para medir las propiedades de Biocombustibles..... 8

Tabla 1.3. Propiedades de biodiesel según su procedencia..... 12

### Capítulo 3

Tabla 3.1 propiedades físicas de Etanol y keroseno.....26

Tabla 3.2. Porcentaje Mezcla Biodiesel – Aditivo (Keroseno y Etanol)..... 29

Tabla 3.3. Porcentaje de aditivo en la mezcla con respecto al RRF .....30

### Capítulo 4

Tabla 4.1 Temperaturas mínimas obtenidas sobre el Punto de Niebla en °C..... 42

Tabla 4.2 Temperaturas mínimas obtenidas sobre el Punto de Flujo en °C.....45

### Capítulo 5

Tabla 5.1: Precio de las mezclas de keroseno y etanol, a distintos porcentajes volumétricos.....56

Tabla 5.2, Precio de las mezclas usando las diferentes Relaciones Recomendadas por el Fabricante .....58

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

### Capítulo 1

Figura 1.1 Ciclo de vida del Biodiesel.....	4
Figura 1.2 Proceso de Transesterificación.....	6
Figura 1.3 Punto de Niebla.....	10
Figura 1.4 Punto de Flujo.....	11

### Capítulo 2

Figura 2.1 Punto de Flujo vs el porcentaje volumétrico de biodiesel.....	19
Figura 2.2 Punto de Niebla vs el porcentaje volumétrico de biodiesel.....	20
Figura 2.3. Poder Calorífico Superior debido al uso de Biodiesel como aditivo en Diesohol.....	22

### Capítulo 3

Figura 3.1. Modo de detectar la aparición de los cristales en el combustible del equipo 70X.....	32
Figura 3.2. Etapas en la detección del punto de niebla.....	33
Figura 3.3. Curva característica para la determinación del poder calorífico superior....	35

---

## Capítulo 4

Figura 4.1. Efecto del porcentaje de aditivos comerciales en el punto de niebla del biodiesel a base de soja.....	41
Figura 4.2. Efecto del porcentaje del aditivo etanol y keroseno en el punto de niebla del biodiesel a base de soja.....	42
Figura 4.3. Efecto del porcentaje de aditivos comerciales en el punto de flujo del biodiesel a base de soja.....	43
Figura 4.4. Efecto del porcentaje de aditivo etanol y keroseno en el punto de flujo del biodiesel a base de soja.....	45
Figura 4.5. Efecto del porcentaje de aditivos comerciales en el poder calorífico del biodiesel a base de soja.....	47
Figura 4.6. Efecto del porcentaje de aditivo etanol y keroseno en el poder calorífico del biodiesel a base de soja.....	48
Figura 4.7. Variación en % sobre el numero de cetano al agregar etanol o biodiesel...	49

## Capítulo 5

Figura 5.1 Precio Etanol y Keroseno.....	57
Figura 5.2. Efecto de la RRF de los aditivos comerciales sobre el precio de la mezcla con biodiesel a base de soja.....	58

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

Alvarez, C., 2012. *Petróleos Mexicanos y la Protección Ambiental*, s.l.: <http://carlosalvarezflores.com/?p=112#more-112>.

BBC Mundo, 2007. Un nuevo estudio estableció la clasificación mundial de los países que emiten más dióxido de carbono por persona a través de la producción de electricidad. [http://www.avizora.com/publicaciones/ecologia/textos/0020\\_contaminacion\\_dioxido\\_carbono.htm](http://www.avizora.com/publicaciones/ecologia/textos/0020_contaminacion_dioxido_carbono.htm), 15 Noviembre.

Bhale, P. V., Deshpande, N. V. & Thombre, S. B., 2009. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy*, Issue 34, pp. 794-800.

Campos-Fernández, J., Arnal, J. M., Gómez, J. & Dorado, M. P., 2012. A comparison of performance of higher alcohols/diesel fuel blends in a diesel engine. *Applied Energy*, pp. 267-275.

Cheenkachorn, K. & Fungtammasan, B., 2009. Biodiesel as an Additive for Dieselhol. *International Journal of Green Energy*, pp. 57-72.

Cheenkachorn, K. & Fungtammasan, B., 2009. Biodiesel as an Additive for Dieselhol. *International Journal of Green Energy*, pp. 57-72.

---

Chiu, C.-W., Schumacher, L. G. & Suppes, G. J., 2004. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *BIOMASS & BIOENERGY*, pp. 485-491.

Cho, A., 2010. Energy's Tricky Tradeoff. Volumen 329, pp. 786 - 787.

Chuang-Wei Chiu, L. G. S. G. J. S., 2003. Impact of coldflow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass & Bioenergy*, 27(5), p. 485 - 491.

ClearEnergySolar, 2011. El impacto ambiental de los biocombustibles. <http://www.cleanergysolar.com>.

Cross, C., 2012. *United Oil*. [En línea] Disponible en: <http://www.unitedoil.com/> [Último acceso: Abril 2012].

D240, A. S., 64. Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. En: West Conshohocken(PA): s.n.

D5773, A., 2005. Standard test method for cloud point of petroleum products (constant cooling rate method).. En: West Conshohocken(PA): s.n.

Demirbas, A., 2004. *Biodiesel, A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. s.l.:Springer.

Demirbas, A., 2006. Global biofuel strategies. 17(27-63).

Dunn, R. & Bagby, M., 1995. Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *JAOCS*, Issue 72, pp. 895 - 904.

Dunn, R., Shoickley, M. & Bagby, M., 1996. Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. *JAOCS*, pp. 1716-1728.

*EthanolMarket* 2004. [En línea] Disponible en : <http://www.ethanolmarket.com/fuelethanol.html>, [Último acceso: Abril 2012].



---

EPA, 2002. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. *Draft Technical Report*, Octubre. Volumen EPA420-P-02-001.

EPA, 2011. Greenhouse Gas Equivalencies Calculator. <http://www.epa.gov/cleanenergy/energy-resources/calculator.html>.

Errasquin, L. y otros, s.f. *Visitas a Plantas de Extracción de Aceite de Soja*, s.l.: <http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/agoindustrializacion/VisitasPlantasExtraccionAceiteSoja.asp>.

Foglia, T. A., Nelson, L. A., Dunn, R. O. & Marmer, W. N., 1997. Low-Temperature Properties of Alkyl Esters of Tallow and Grease. *JAOCS*, pp. 951-955.

Gobierno del Estado de Nuevo León, S. C., s.f. Clima en Nuevo León y Monterrey. [http://www.nl.gob.mx/?P=nl\\_geografia\\_clima](http://www.nl.gob.mx/?P=nl_geografia_clima).

H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, R.S. Norhasyima, 2011. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, October, 15(8), pp. 3501-3515.

Inmok Lee, Lawrence A. Johnson, Earl G. Hammond, 1995. Use of Branched-Chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel. *JAOCS*, pp. 1155-1160.

Inmok Lee, Lawrence A. Johnson, Earl G. Hammond, 1996. Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. *JAOCS*, pp. 631-636.

Javier Campos-Fernández, Juan M. Arnal, Jose Gómez, M. Pilar Dorado, 2012. A comparison of performance of higher alcohols/diesel fuel blends in a diesel engine. *Applied Energy*, pp. 267-275.

Knothe, G., Krahl, J. & Van Gerpen, J., 2005. *The Biodiesel Handbook*. En: Champaign(IL): AOCS.

---

Knothe, G., Sharp, C. & Ryan, T., 2006. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. Volumen 20, pp. 403-408.

Kopp, R. J., 2006. Replacing Oil, Alternative Fuels and Technologies, pp 15 - 18.

Kraipat Cheenkachorn, B. F., 2009. Biodiesel as an Additive for Diesel. *International Journal of Green Energy*, pp. 57-72.

Lee, I., Johnson, L. A. & Hammond, E. G., 1995. Use of Branched-Chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel. *JAOCS*, pp. 1155-1160.

Lee, I., Johnson, L. A. & Hammond, E. G., 1996. Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. *JAOCS*, pp. 631-636.

Ma, F. & Hanna, M., 1999. Biodiesel production: a review. 70(1-15).

Marr, W. D., 2000. Patente, A universal fuel conditioner and improver composition with ingredients in volume % for addition to diesel fuel, gasoline, liquified petroleum gas, and liquified natural gas comprising 4-6% hydroxyethylated aminoethylamide. [http://www.chemcas.com/msds112/cas/3989/61791-39-7\\_64742-54-7\\_64742-65-0\\_64742-46-7\\_68477-31-6.asp](http://www.chemcas.com/msds112/cas/3989/61791-39-7_64742-54-7_64742-65-0_64742-46-7_68477-31-6.asp).

Ming, T. C. y otros, 2005. Strategies for decreasing the pour point and cloud point of palm oil products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 8 Agosto, 107(7), pp. 505-512.

Mittelbach, M. & Remschmidt, C., 2004. *Biodiesels—The Comprehensive Handbook*. Graz: Karl-Franzens University Press.

Montes, R. L., 2008. Potencial de producción de semilla de jatropha curcas en Sinaloa. *Centro de Geociencias, UNAM*, Diciembre.

Mudge, S. & Pereira, G., 1999. Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results.. Volumen 5, pp. 353-355.

---

NYSERDA., 2012. *New York State Energy Research & Development Authority*. [En línea]

Available at: <http://www.nyserdera.ny.gov/Page-Sections/Energy-Prices-Supplies-and-Weather-Data/Kerosene/Monthly-Average-Kerosene-Prices.aspx>

[Último acceso: Abril 2012].

Nubia M. Ribeiro, †. Angelo C. Pinto, Cristina M. Quintella, Gisele O. da Rocha, Leonardo S. G. Teixeira, Lílian L. N. Guarieiro, Maria do Carmo Rangel, Mácia C. C. Veloso, Michelle. J. C. Rezende, Rosenira Serpa da Cruz, Ana Maria de Oliveira, Ednildo A. Torres, y Jailson B. de Andrade, 2007. The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy & Fuels*, pp. 2433-2445.

Ong, H., Mahlia, T., Masjuki, H. & Norhasyima, R., 2011. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, October, 15(8), pp. 3501-3515.

Organización Internacional del Trabajo, M. d. T. y. A. S., 2001. Guía de productos químicos. En: *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. Tercera Edición ed. s.l.:s.n., pp. 282 - 337.

Parr, s.f. *Instructions for the 1341 plain jacket oxygen bomb calorimeter*. s.l.:s.n.

Prakash, C., 1998. A critical review of biodiesel as a transportation fuel in Canada. A Technical Review.. En: s.l.:GCSI – Global Change Strategies International.

Reglamento (C.E.E.) N° 594/91 del Consejo, 1991. Relativo a sustancias que agotan la capa de ozono. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, Issue 67.

Rashid, U. Rehman H. A., Hussain I., Ibrahim M., Haider M. S., 2011. Muskmelon (*Cucumis melo*) seed oil: A potential non-food oil source for biodiesel production. *Energy*, 36(9), pp. 5632-5639.

Rushang M. Joshi, M. J. P., 2007. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. 86(1-2).

Soriano Jr., N. U., Migo, V. P. & Matsumura, M., 2006. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel. *FUEL*, Issue 85, pp. 25-31.

Technology, P., 2002. *Innovations in Phase Analysis Solutions*. s.l.:s.n.

Ming, T. C.; Nazaruddin Ramli; Lye, O. T.; Mamot Said; Zalifah Kasim, 2005. Strategies for decreasing the pour point and cloud point of palm oil products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 8 Agosto, 107(7), pp. 505-512.

Yoshimoto, Y. & Onodera, M., 2002. Performance of a diesel engine by Rapeseed oil blended with oxygenated organic compounds. *SAE Technical Paper*.

Zhang, Y., Dub, M., McLean, D. & Kates, M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis.. pp. 229-240.

Zöldy, M., 2011. Ethanol–biodiesel–diesel blends as a diesel extender option on compression ignition engines. 26(3).