



**FACULTAD
DE INGENIERIA**
Universidad de Buenos Aires



Medición, Correlación y Predicción de Propiedades para controlar la calidad de Biodiesel

Silvia Daniela Romano

Grupo de Energías Renovables
Facultad de Ingeniería,
Universidad de Buenos Aires Argentina

CONICET



<http://www.fi.uba.ar/laboratorios/ger>

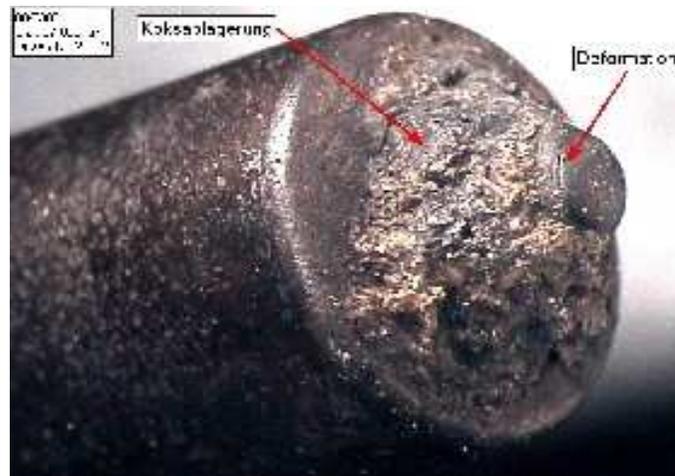
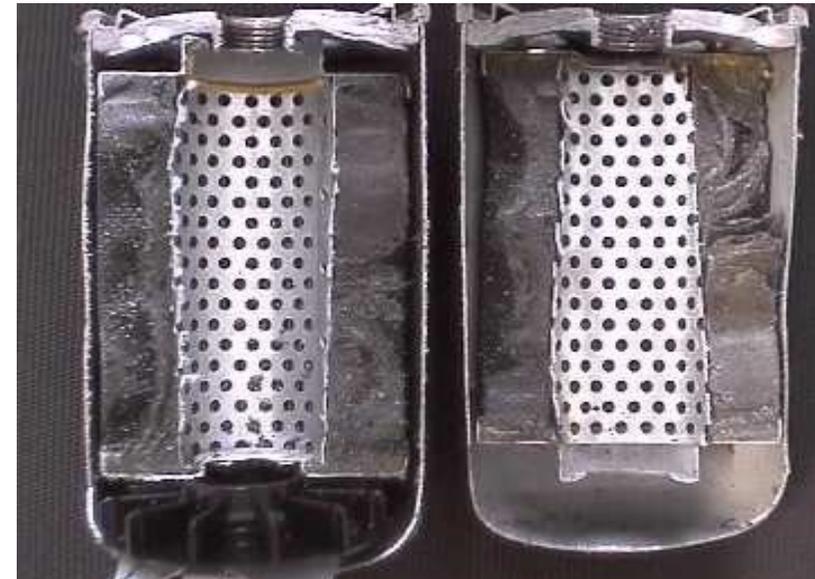
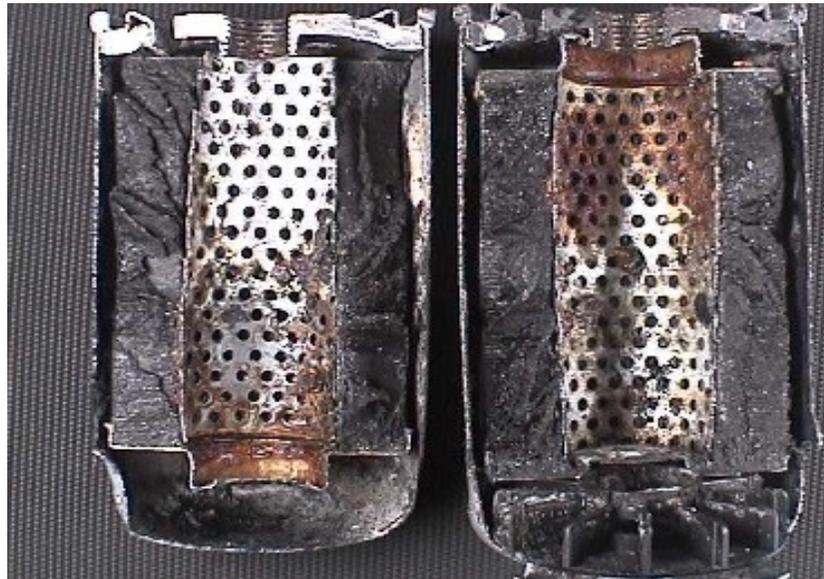
Seminario Internacional Energías Sustentables, Itaipú, Hernandarias, Paraguay, 14 de Abril de 2011

¿Cómo saber si lo que se obtuvo es Biodiesel?

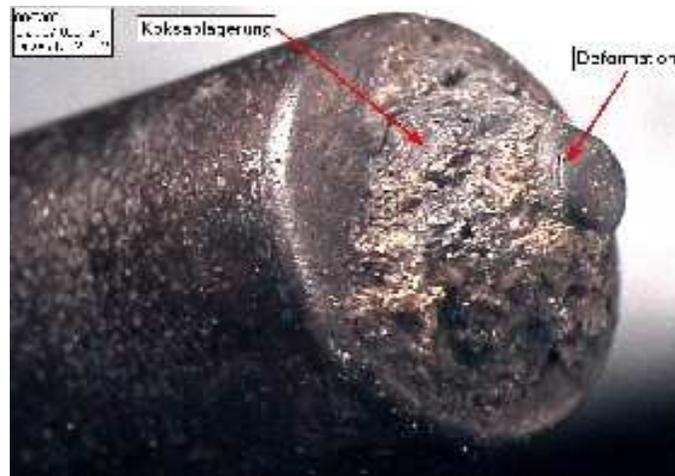
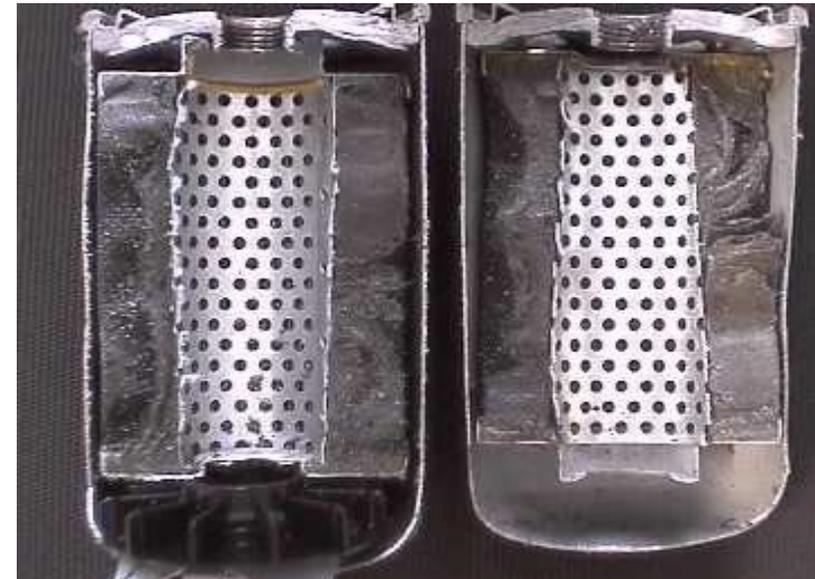
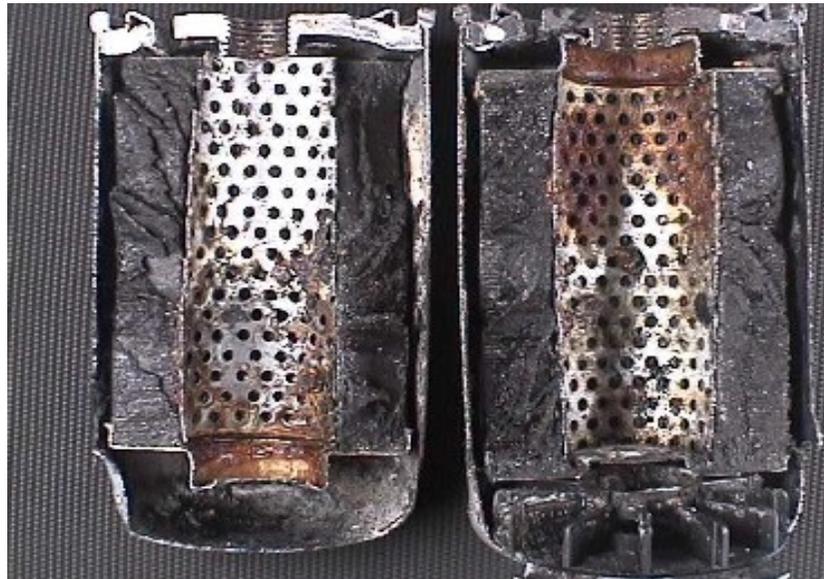
Midiendo las propiedades que establecen las normas y verificando que sus valores estén dentro de los rangos admisibles.

→ **calidad**

Importancia de la buena calidad del producto

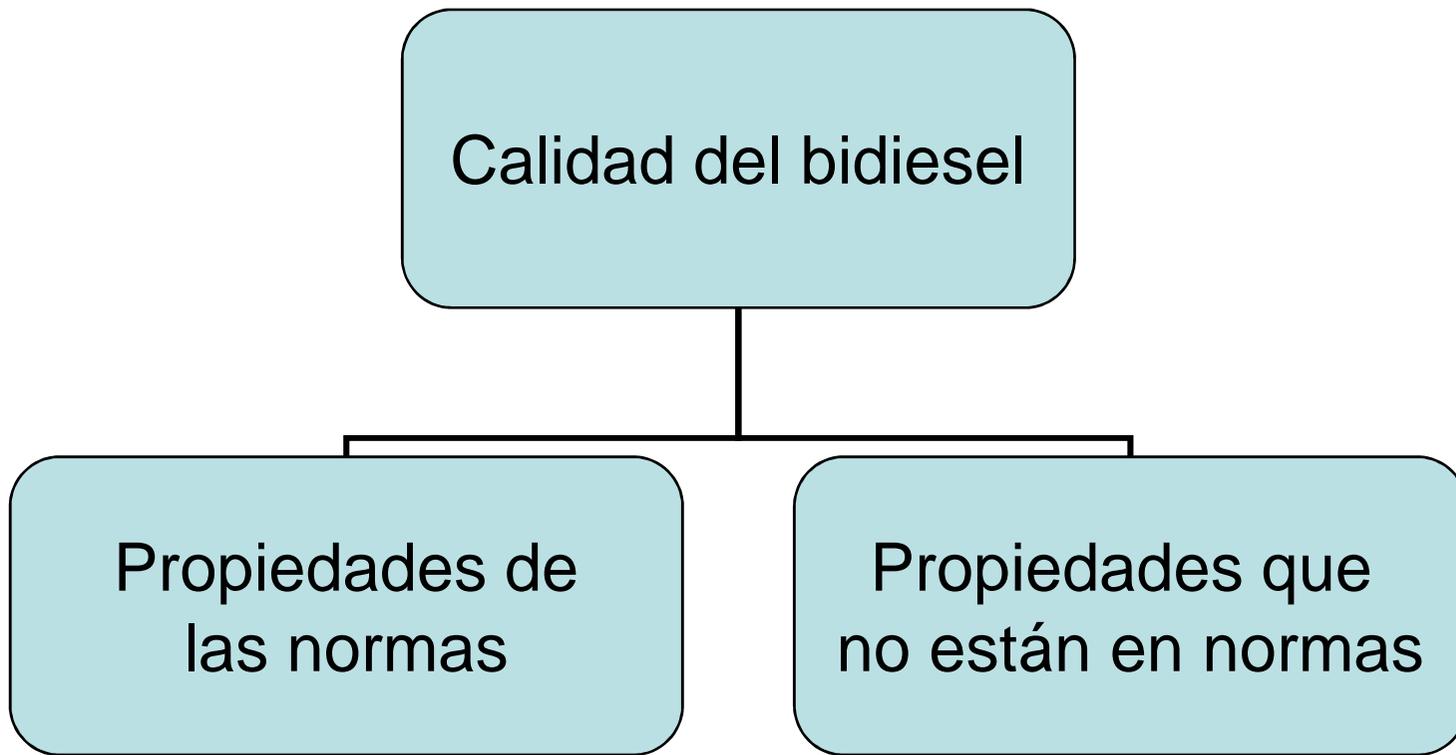


Importancia de la buena calidad del producto

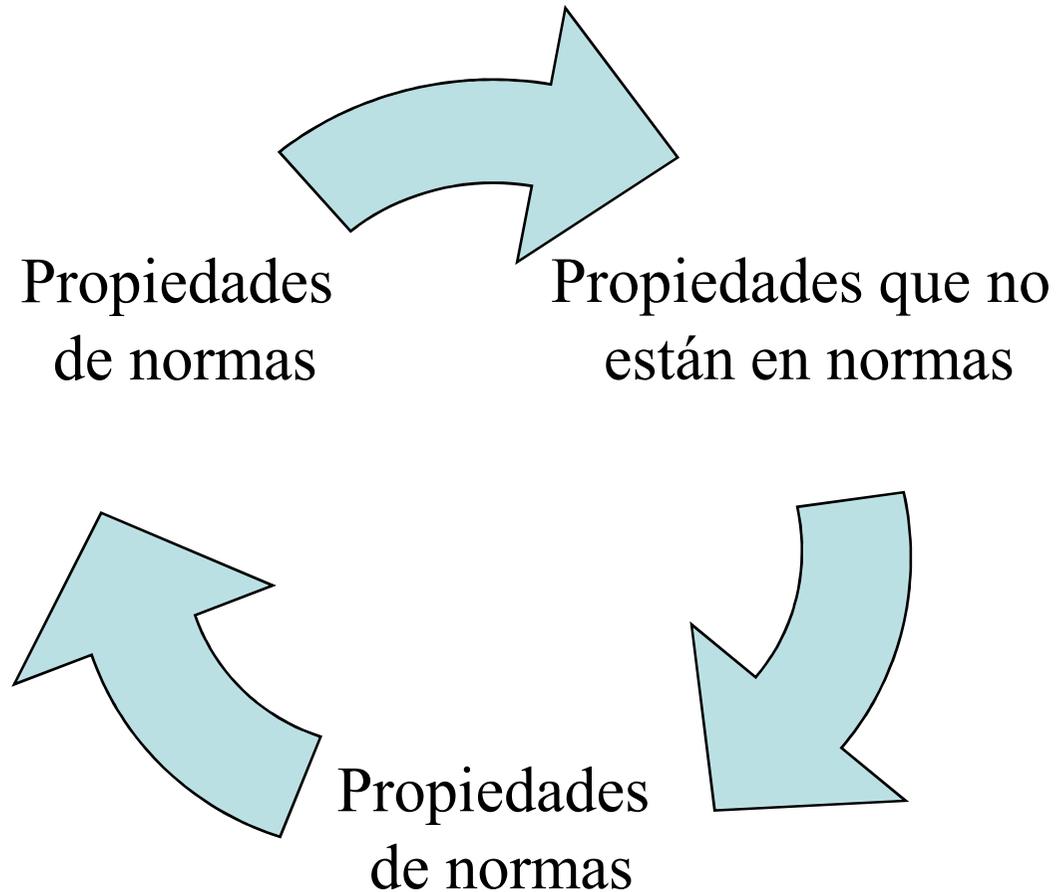


Propiedades de caracterización

- densidad,
- viscosidad,
- punto de inflamación,
- índice de acidez,
- índice de yodo,
- punto de enturbiamiento,
- punto de fluidez,
- número de cetano,
- estabilidad a la oxidación,
- residuo carbonoso,
- cenizas sulfatadas,
- contenido de agua,
- impurezas insolubles,
- corrosión a la lámina de cobre,
- ésteres metílicos de ácido linoleico,
- contenido de éster,
- contenido de metanol libre,
- contenido de monoglicéridos,
- contenido de diglicéridos,
- contenido de triglicéridos,
- glicerina libre,
- glicerina total,
- contenido de azufre,
- metales alcalinos,
- contenido de fósforo,
- lubricidad.



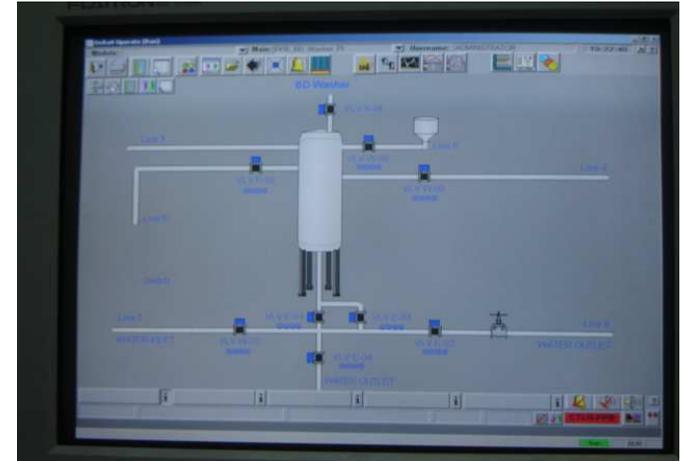
Medición - Correlación - Predicción



Planta Piloto de Biodiesel

Facultad de Ingeniería, UBA

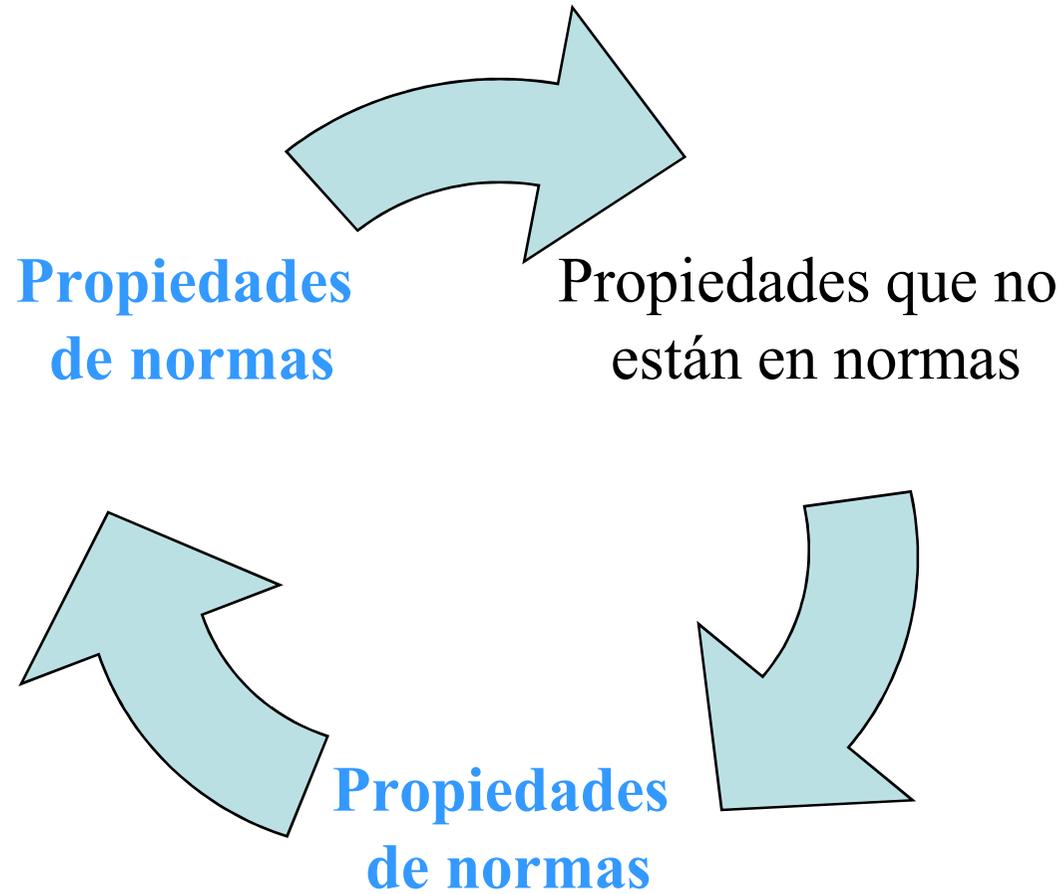




Medición de propiedades

- **densidad,**
- **viscosidad,**
- **punto de inflamación,**
- **índice de acidez,**
- **índice de yodo,**
- **punto de enturbiamiento,**
- **punto de fluidez,**
- número de cetano,
- **estabilidad a la oxidación,**
- residuo carbonoso,
- cenizas sulfatadas,
- **contenido de agua,**
- impurezas insolubles,
- **corrosión a la lámina de cobre,**
- ésteres metílicos de ácido linoleico,
- contenido de éster,
- contenido de metanol libre,
- contenido de monoglicéridos,
- contenido de diglicéridos,
- contenido de triglicéridos,
- **glicerina libre,**
- **glicerina total,**
- contenido de azufre,
- metales alcalinos,
- contenido de fósforo,
- lubricidad.

Medición - Correlación - Predicción



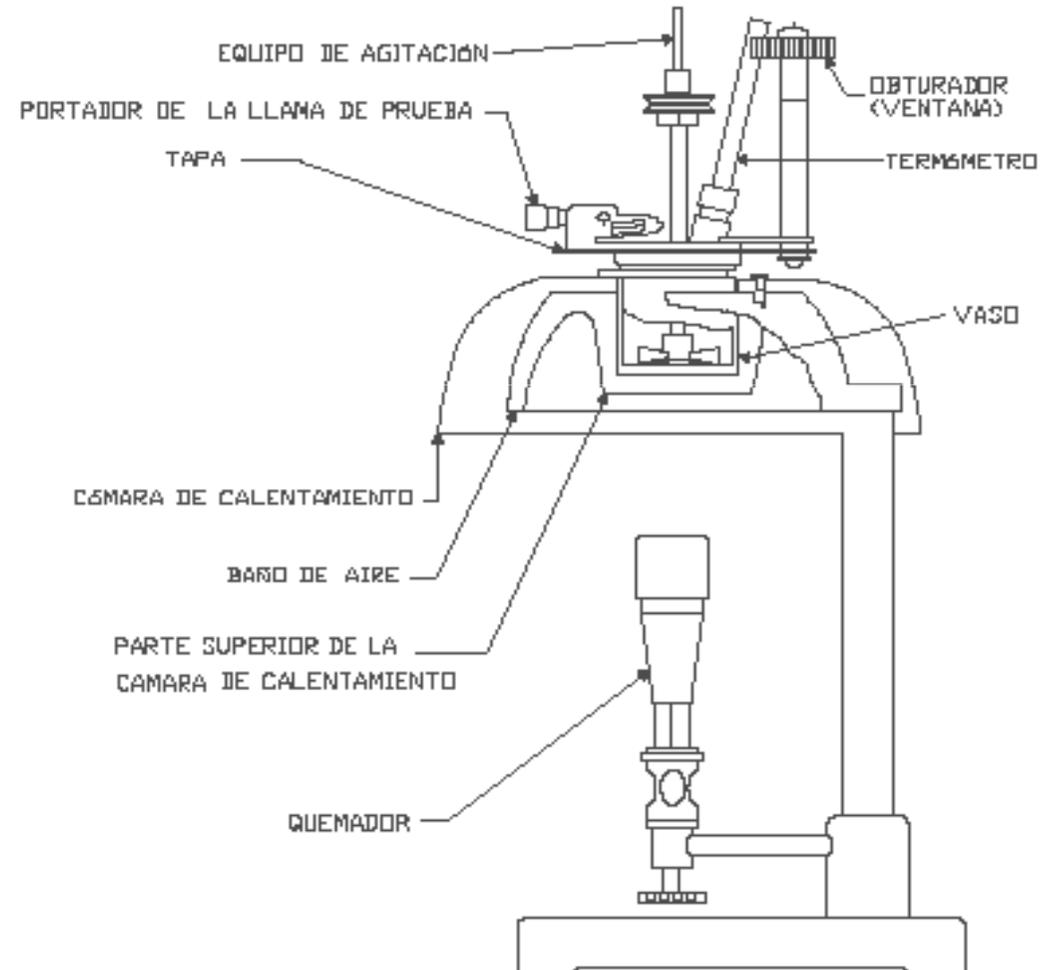
Requisito	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
Contenido de éster	g/100g	96,5		EN 14103
Densidad a 15 °C	g/ml	875	900	ISO 3675, ISO 12185
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0	IRAM-IAP A 6597 ASTM D 445
Punto de inflamación	°C	100		ISO/CD 3679 ASTM D 93
Contenido de azufre	mg/kg		10	ASTM D 2622 ASTM D 5453
Residuo carbonoso	g/100g		0,05	ASTM D 4530 ISO 10370
Número de cetano		47,0 *		ASTM D 613 ISO 5165
Cenizas sulfatadas	g/100g		0,02	ISO 3987

Requisito	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
Contenido de agua por Karl Fischer	g/100g		0,050	ASTM D 4928 ISO 12937
Impurezas insolubles	mg/kg		24	EN 12662
Corrosión a la lámina de cobre (3 h a 50 °C)			1	IRAM-IAP A 6533 ASTM D 130 ISO 2160
Estabilidad a la oxidación, a 110 °C	horas	6		EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g		0,5	IRAM 6558 EN 14104 ASTM D 664
Índice de yodo			150	EN 14111

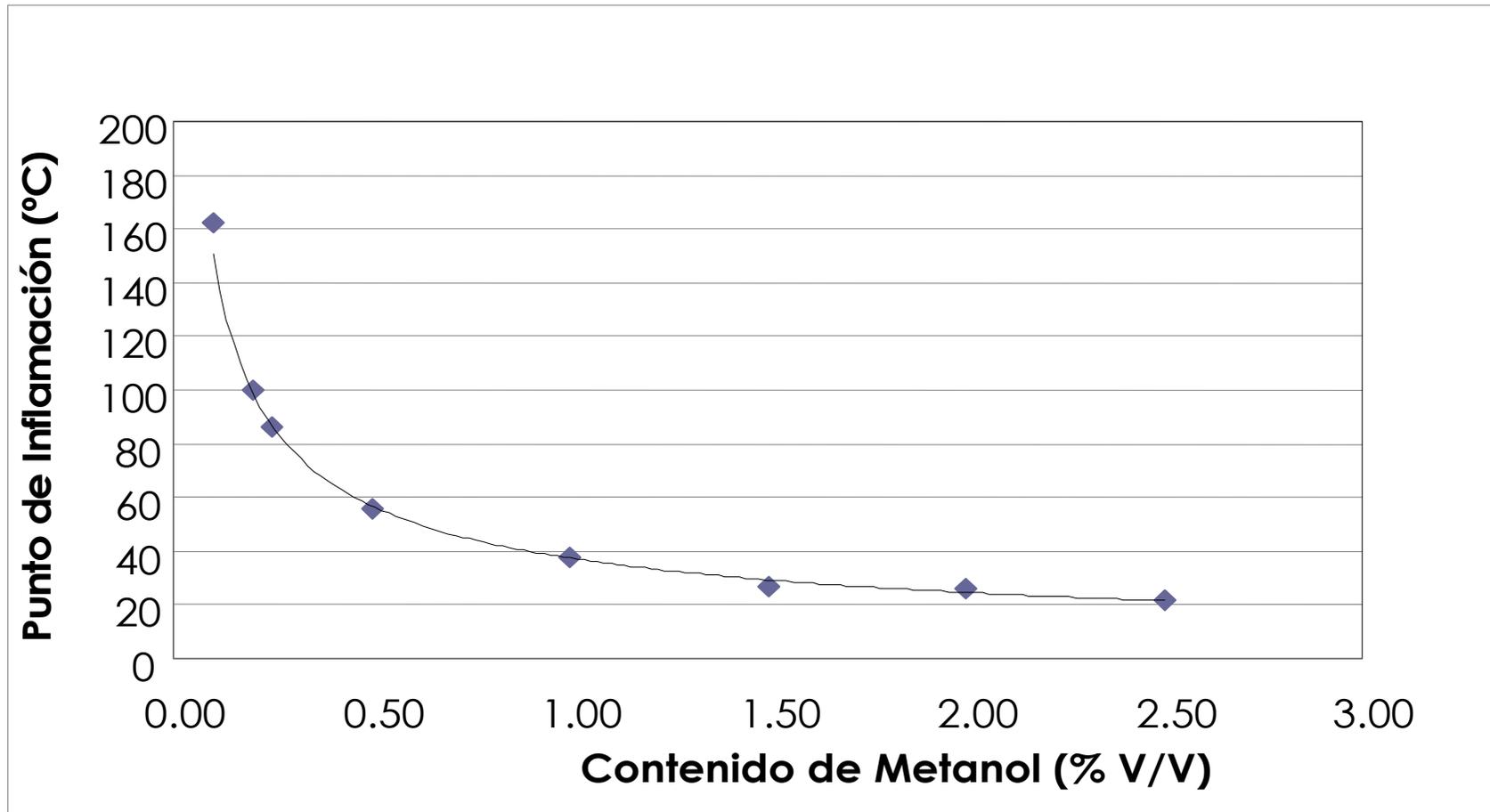
Requisito	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
Ésteres metílicos de ácido linolénico	g/100g		12	EN 14103
Contenido de metanol libre	g/100g		0,2	EN 14110
Contenido de monoglicérido	g/100g		0,8	EN 14105
Contenido de diglicérido	g/100g		0,2	EN 14105
Contenido de triglicérido	g/100g		0,2	EN 14105
Glicerina libre	g/100g		0,02	EN 14105 EN 14106 ASTM D 6584
Contenido total de glicerina	g/100g		0,25	EN 14105 ASTM D 6584
Metales alcalinos (Na + K)	mg/kg		5	EN 14108 EN 14109
Contenido de fósforo	mg/kg		10	EN 14107
Lubricidad	μm		250	ISO 12156-1

Correlación entre Punto de inflamación y contenido de metanol en Biodiesel

- **1. Preparación de las muestras de Biodiesel**
- **2. Preparación de las muestras de Biodiesel con distintos volúmenes de metanol**
- **3. Equipamiento utilizado para la medición del punto de inflamación: Equipo de Pensky – Martens**



Correlación entre contenido de metanol y punto de inflamación en biodiesel



Correlación entre contenido de metanol y punto de inflamación en biodiesel

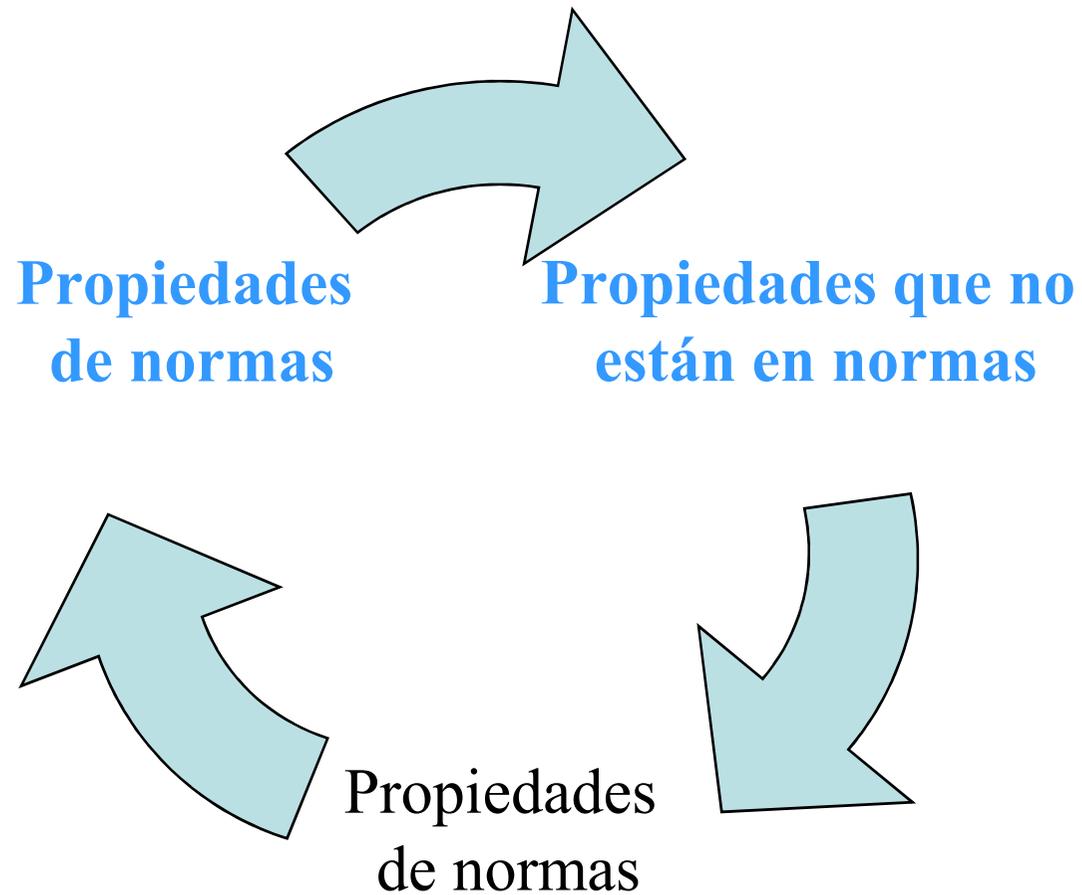
$$y = 38 \quad x^{-0.6}$$

siendo y el valor del punto de inflamación de la muestra ($^{\circ}\text{C}$) y x el valor del contenido de metanol en biodiesel ($\% \text{V/V}$), para $x \geq 0.2\% \text{V/V}$.

Coeficiente de correlación (R^2) > 0.99 .

Si $x = 0.2 \Rightarrow y \approx 100^{\circ}\text{C}$

Medición - Correlación - Predicción



Medición de propiedades eléctricas

- Espectrometría de relajación dieléctrica (DRS): para caracterizar mezclas y detectar contaminantes en tiempo real.
- Interacción de una muestra con un campo eléctrico.
- Permitividad y conductividad eléctrica.
- No importa la turbidez o el color del líquido, poco volumen de muestra, “no destructivo”.

Medición de propiedades eléctricas

- Determinar contaminantes por comparación con muestras conocidas.
 - Detectar apartamientos en la calidad del producto final.
 - Controlar efluentes.
 - Verificar mezclas de Biodiesel y Diesel.
- ==> sensores de medición “on line” adaptables a escala industrial.

Correlación entre propiedades dieléctricas y contenido de metanol en Biodiesel

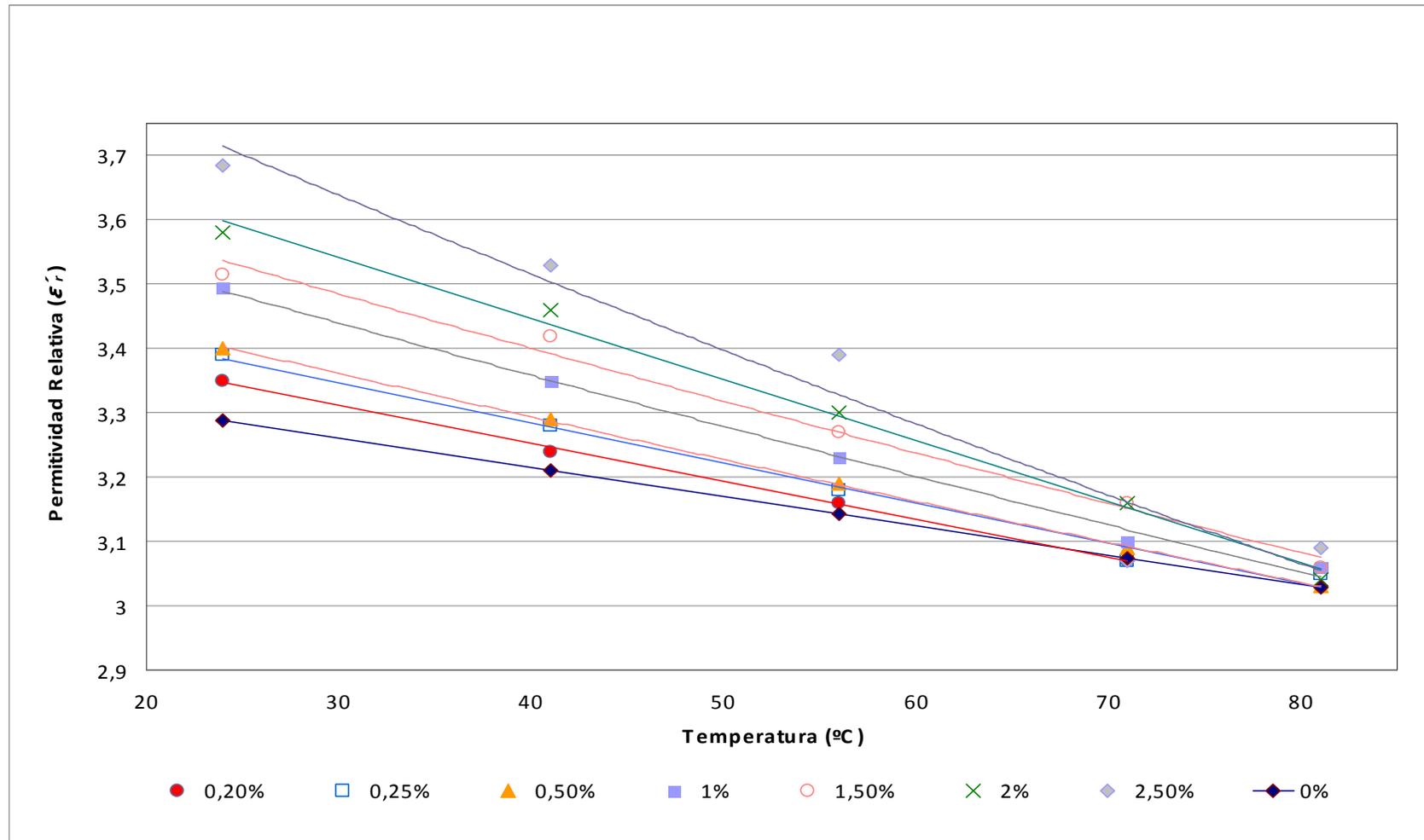
$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i \varepsilon_r''(\omega)$$

$$\varepsilon_r(\omega, T) = \varepsilon_r'(T) - i \frac{\sigma(T)}{\varepsilon_0 \omega}$$

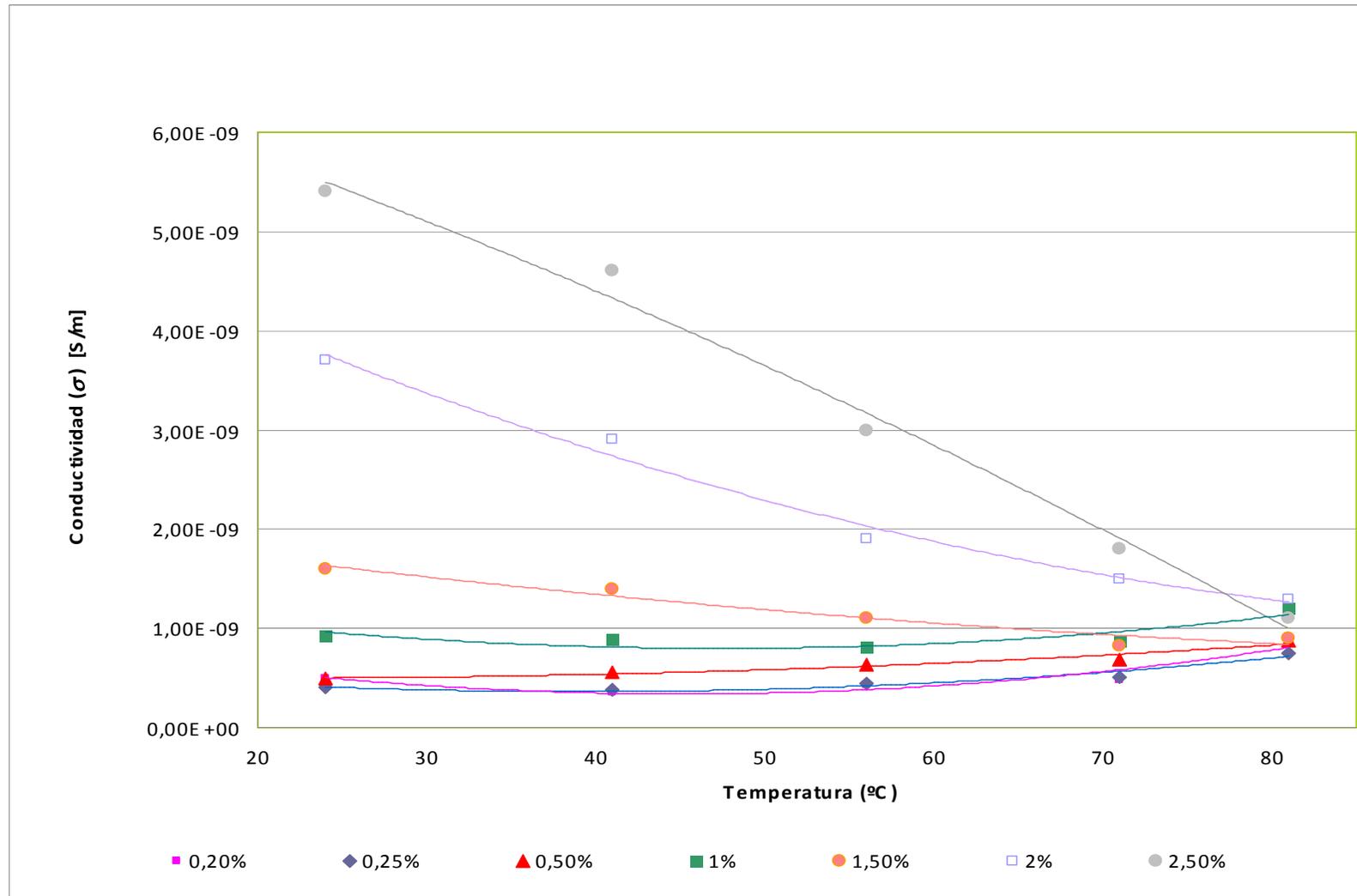
$$\varepsilon_r'(T) = a - b T$$

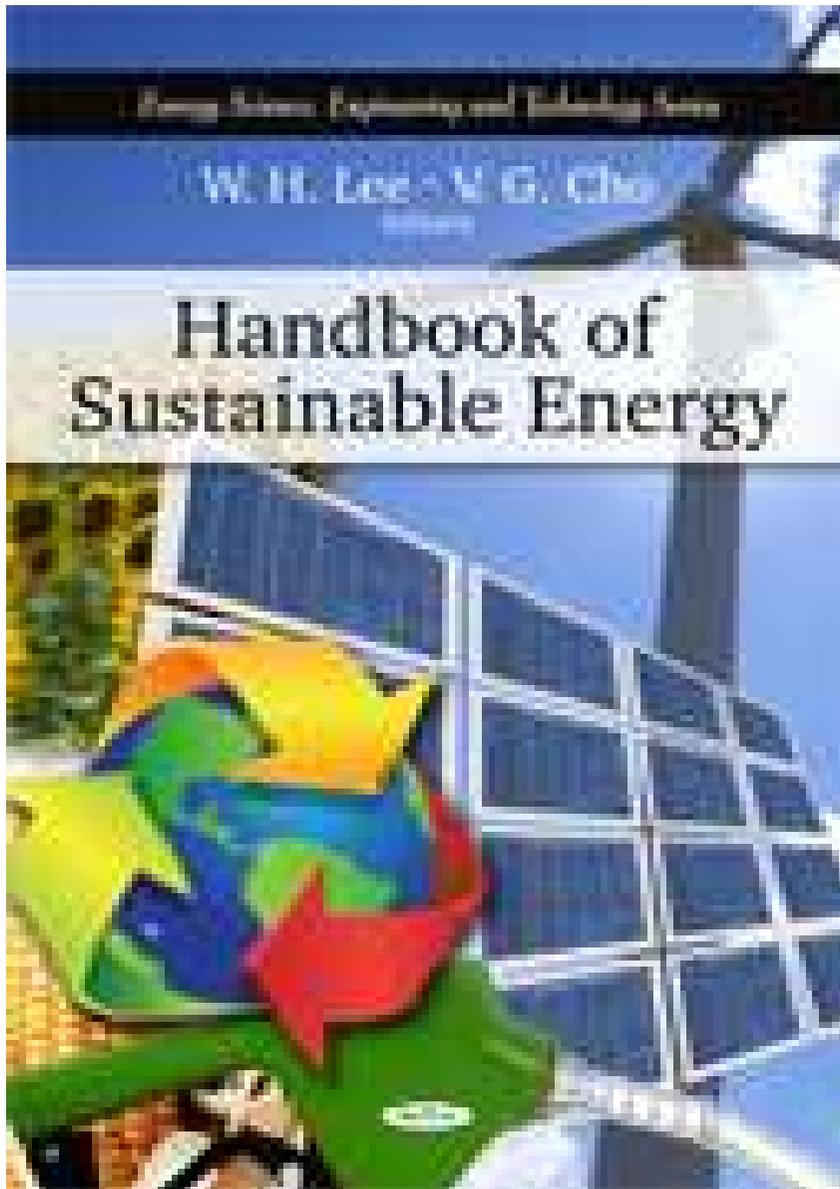
Concentración de metanol en Biodiesel (%V/V)	a	b	R ²
0.00	3.398	0,0046	0,999
0.20	3.490	0,0059	0,998
0.25	3.534	0,0062	0,988
0.50	3.544	0,0061	0,998
1.00	3.645	0,0074	0,994
1.50	3.747	0,0084	0,996
2.00	3.828	0,0095	0,993
2.50	3.997	0,0117	0,949

Relación entre contenido de metanol y propiedades dieléctricas en Biodiesel



Relación entre contenido de metanol y propiedades dieléctricas en Biodiesel





Capítulo 20: "Methanol Content in Biodiesel Estimated by Flash Point and Electrical Properties". S. D. Romano, P. A. Sorichetti, I. Buesa Pueyo, del "Handbook of Sustainable Energy", NOVA Science Publishers, Inc., 2009.

Green Energy and Technology

Silvia Daniela Romano
Patricio Anibal Sorichetti

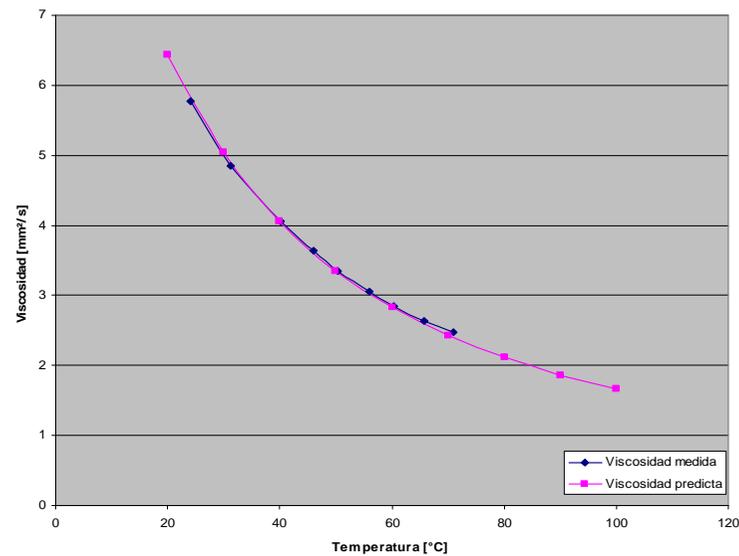
Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization

 Springer
www.springer.com

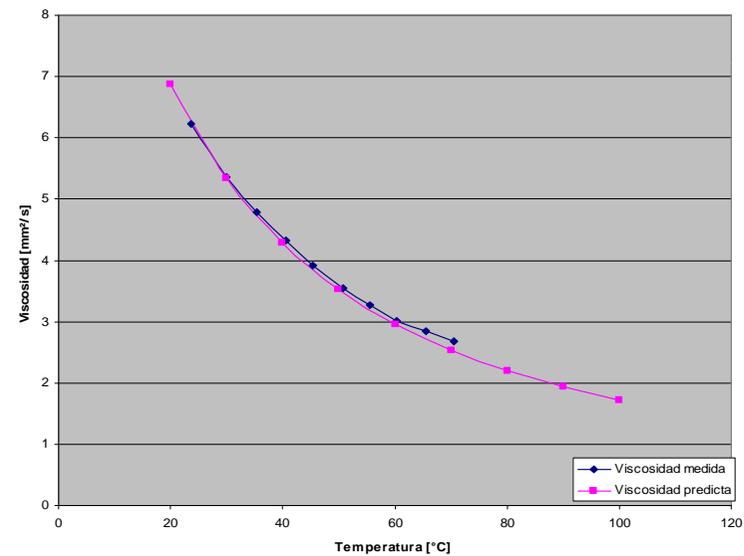
2010 - 2011

Comparación de resultados experimentales y predictivos de viscosidad de Biodiesel

Biodiesel de girasol



Biodiesel de canola



Conclusiones

Medición – Correlación - Predicción entre propiedades de las normas

- Pequeñas cantidades de metanol reducen el punto de inflamación de manera considerable, existiendo una excelente correlación entre los valores de ambas propiedades (contenido máximo de metanol admisible ↔ el punto de inflamación mínimo exigido).
- Para comercializar el biodiesel es necesario medir todas las propiedades que están listadas en las normas y verificar que los valores obtenidos estén en el intervalo que figura en ellas. Cuando se produce en escala pequeña, por lo general, no se cuenta con un laboratorio equipado como para medir todas las propiedades.

Conclusiones

Medición – Correlación - Predicción entre propiedades de normas y fuera de ellas

Medir el contenido de metanol según norma es caro ya que el ensayo debe realizarse por cromatografía gaseosa, la posibilidad de poder correlacionar dichos resultados con los de punto de inflamación o medir propiedades dieléctricas, son alternativas más que interesantes.

Predicción de propiedades a partir de la composición química

- Valores experimentales con muy buen ajuste de las curvas a una cuadrática con $R^2 > 0,99$.
- Predicción con resultados muy buenos. Error promedio $< 3 \%$.



**FACULTAD
DE INGENIERIA**
Universidad de Buenos Aires



Medición, Correlación y Predicción de Propiedades para controlar la calidad de Biodiesel

Silvia Daniela Romano

Grupo de Energías Renovables
Facultad de Ingeniería,
Universidad de Buenos Aires Argentina

CONICET



<http://www.fi.uba.ar/laboratorios/ger>

Seminario Internacional Energías Sustentables, Itaipú, Hernandarias, Paraguay, 14 de Abril de 2011