



# Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

## TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de diésel a partir de aceite usado de buques*

## Grado en Ingeniería Mecánica

**ALUMNO:** Francisco Javier Morales Yedra

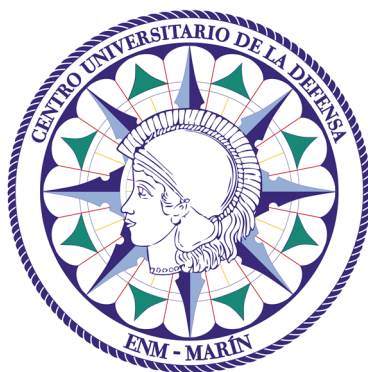
**DIRECTORES:** Rocío Maceiras Castro  
Víctor Alfonsín Pérez

**CURSO ACADÉMICO:** 2014-2015

Universida<sub>de</sub>Vigo







# Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

## TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de diésel a partir de aceite usado de buques*

**Grado en Ingeniería Mecánica**  
Intensificación en Tecnología Naval  
Cuerpo General / Infantería de Marina

Universida<sub>de</sub>Vigo







## RESUMEN

En la actualidad, el petróleo supone una fuente de energía de la que aun no podemos prescindir. Numerosos productos de uso diario están fabricados a partir de esta materia prima, por lo que en la actualidad sigue siendo un recurso difícilmente prescindible. El uso en particular del aceite como recurso procedente del petróleo y objeto de este proyecto, podemos encontrarlo en un amplio espectro de campos como puede ser la mecánica, hidráulica...

Este proyecto tiene como objetivo, fijar un método para dar un valor añadido a productos cuya vida útil ha finalizado. En particular, se pretende como vía primaria, obtener un método para reutilizar y reciclar el aceite usado que podríamos obtener de motores marinos de los buque y demás maquinaria que dispone la Armada Española en sus arsenales para obtener un segundo producto como es el diésel, que sería totalmente reutilizable.

Como segunda aplicación, este proyecto a su vez intentará aportar una solución para reducir el gasto que supone el tratamiento de residuos una vez que finaliza su vida útil. De esta manera, la Armada Española sería autosuficiente a la hora de gestionarlos, no siendo así necesaria la participación de una empresa privada y reduciendo por tanto los costes ocasionados por este servicio.

## **PALABRAS CLAVE**

Autogestión, Residuos, Aceite usado, Destilación pirolítica, Diésel



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de fin de grado pone punto final a mi periodo de aprendizaje en la Escuela Naval Militar y por consiguiente en el Centro Universitario de la Defensa. Finaliza así el periodo básico de formación para un Oficial de la Armada, el cual, dispone ya de las herramientas básicas para comenzar su singladura. Durante estos duros cinco años, han sido muchos los momentos difíciles pero más aun los momentos dulces y de los que también hemos sacado lecciones aprendidas.

Por ello, llegado este momento, me gustaría agradecer a todas aquellas personas que durante este periodo de formación me han instruido no sólo en conocimientos científicos sino también en valores morales. También quiero agradecer de manera especial a los tutores Rocío Maceiras Castro y Víctor Alfonsín Pérez, los cuales me han servido como faro en los momentos donde no tenía una derrota clara. Con su dedicación y sin escatimar esfuerzo alguno me han sabido dar las pautas y su experiencia para la realización del mismo.

No puedo acabar sin agradecer a mi familia el esfuerzo y el ánimo que me han transmitido durante estos últimos años. Quiero agradecer en especial, a mi madre Ana María, la cual me ha enseñado a luchar y no rendirse hasta el último momento.

*“Valdrá lo que cueste”*



## CONTENIDO

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Contenido .....                                                                        | 1  |
| Índice de Ilustraciones .....                                                          | 3  |
| Índice de Tablas.....                                                                  | 5  |
| 1 Introducción y objetivos.....                                                        | 6  |
| 1.1 Frases célebres.....                                                               | 6  |
| 1.2 La energía a escala mundial .....                                                  | 7  |
| 1.3 Variación de los precios del petróleo.....                                         | 9  |
| 1.4 Reservas de crudo .....                                                            | 10 |
| 1.5 Producción de petróleo .....                                                       | 10 |
| 2 Estado del arte .....                                                                | 12 |
| 2.1 Nuevos combustibles .....                                                          | 12 |
| 2.1.1 Biodiésel .....                                                                  | 12 |
| 2.1.2 Bioetanol.....                                                                   | 14 |
| 2.2 Destilación pirolítica por ondas microondas.....                                   | 15 |
| 2.2.1 Introducción .....                                                               | 15 |
| 2.2.2 Principios del calentamiento por ondas microondas .....                          | 15 |
| 2.2.3 Mecanismos del calentamiento por ondas microondas .....                          | 16 |
| 2.2.4 Aplicación sobre el aceite usado .....                                           | 16 |
| 2.3 Destilación pirolítica tradicional .....                                           | 17 |
| 2.3.1 Introducción .....                                                               | 17 |
| 2.3.2 Metodología .....                                                                | 17 |
| 3 Desarrollo del proyecto.....                                                         | 19 |
| 3.1 Pasos previos a la destilación del aceite usado del “Patrullero Tabarca P-28”..... | 19 |
| 3.1.1 Preparación del laboratorio .....                                                | 19 |
| 3.1.2 Medidas de precaución .....                                                      | 22 |
| 3.2 Destilación del aceite usado del “Patrullero Tabarca P-28” .....                   | 22 |
| 3.2.1 Organización de las diferentes destilaciones.....                                | 22 |
| 3.2.2 Explicación del desarrollo de la destilación.....                                | 23 |
| 3.3 Estudio de las características del diésel obtenido.....                            | 25 |
| 3.3.1 Densidad .....                                                                   | 25 |
| 3.3.2 Índice de acidez .....                                                           | 25 |
| 3.3.3 Índice de cetano.....                                                            | 27 |
| 3.3.4 Transparencia y brillo .....                                                     | 28 |

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.5 Color .....                                                                                                                                                     | 28 |
| 3.3.6 Viscosidad dinámica .....                                                                                                                                       | 29 |
| 3.3.7 Hidrocarburos .....                                                                                                                                             | 30 |
| 3.3.8 Corrosión sobre placa de cobre .....                                                                                                                            | 32 |
| 4 Resultados .....                                                                                                                                                    | 34 |
| 4.1 Discusión de los resultados obtenidos .....                                                                                                                       | 34 |
| 4.1.1 Densidad .....                                                                                                                                                  | 34 |
| 4.1.2 Índice de acidez .....                                                                                                                                          | 35 |
| 4.1.3 Índice de cetano .....                                                                                                                                          | 36 |
| 4.1.4 Transparencia y brillo .....                                                                                                                                    | 37 |
| 4.1.5 Color .....                                                                                                                                                     | 38 |
| 4.1.6 Viscosidad dinámica .....                                                                                                                                       | 38 |
| 4.1.7 Hidrocarburos .....                                                                                                                                             | 39 |
| 4.1.8 Corrosión sobre placa de cobre .....                                                                                                                            | 41 |
| 4.2 Resumen de los resultados obtenidos .....                                                                                                                         | 41 |
| 5 Conclusiones y líneas futuras .....                                                                                                                                 | 43 |
| 5.1 Consecución del objetivo .....                                                                                                                                    | 43 |
| 5.2 Líneas futuras .....                                                                                                                                              | 43 |
| 5.2.1 Calcular el consumo de energía eléctrica y por consiguiente el precio que supondría la realización de destilaciones de aceite para la obtención de diésel. .... | 43 |
| 5.2.2 Cálculo del ahorro que se produce al ser la Armada Española la que en sus Arsenales, trate estos residuos. ....                                                 | 44 |
| 5.2.3 Diseño de una planta encargada del almacenamiento del aceite usado y la destilación pirolítica del mismo para la obtención del diésel. ....                     | 44 |
| 5.2.4 Viabilidad económica de la implantación de este tipo de plantas en los diferentes Arsenales de los que dispone la Armada. ....                                  | 44 |
| 6 Bibliografía .....                                                                                                                                                  | 46 |
| Anexo I: Curvas de destilación de las muestras .....                                                                                                                  | 49 |
| Anexo II: Porcentaje de hidrocarburos y cromatogramas de las muestras .....                                                                                           | 53 |

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Ilustración 1-1 Vista de la Central Nuclear de Fukushima Marzo de 2011 .....           | 7  |
| Ilustración 1-2 Vista aérea de la Central Nuclear de Chernóbil Abril de 1986 .....     | 8  |
| Ilustración 1-3 Consumo global de petróleo .....                                       | 9  |
| Ilustración 1-4 Variación del precio de los marcadores de crudo .....                  | 9  |
| Ilustración 1-5 Distribución de las reservas de petróleo .....                         | 10 |
| Ilustración 1-6 Relación reserva/ producción 2012 .....                                | 11 |
| Ilustración 2-1 Organización de los combustibles a tratar .....                        | 12 |
| Ilustración 2-2 Obtención de biodiésel .....                                           | 13 |
| Ilustración 2-3 Materias primas del Bioetanol .....                                    | 14 |
| Ilustración 2-4 Producto inicial y final .....                                         | 15 |
| Ilustración 2-5 Espectro de frecuencias para distintas aplicaciones .....              | 16 |
| Ilustración 2-6 Esquema de obtención de diésel por microondas .....                    | 17 |
| Ilustración 2-7 Sistema purificador y destilador .....                                 | 18 |
| Ilustración 3-1 Manta eléctrica Nahita utilizada en las experiencias .....             | 19 |
| Ilustración 3-2 Enfriador con serpentín .....                                          | 20 |
| Ilustración 3-3 Representación del montaje de destilación .....                        | 21 |
| Ilustración 3-4 Balanza analítica .....                                                | 21 |
| Ilustración 3-5 Elementos para realizar la disolución .....                            | 26 |
| Ilustración 3-6 Valoración de la disolución para el cálculo del índice de acidez ..... | 26 |
| Ilustración 3-7 Estimación basada en la densidad y temperatura al 50% (V/V) .....      | 27 |
| Ilustración 3-8 Turbidímetro portátil TN 100 .....                                     | 28 |
| Ilustración 3-9 Canon-Fenske, serie 75, de flujo inverso .....                         | 29 |
| Ilustración 3-10 Hidrocarburos aromáticos: formulas empírica y estructural .....       | 31 |
| Ilustración 3-11 Cromatógrafo de gases TRACE GC Ultra de Thermo Scientific .....       | 32 |
| Ilustración 3-12 Inyector del cromatógrafo (splitless/split) .....                     | 32 |
| Ilustración 3-13 Patrones de oxidación norma D 130/IP 154 .....                        | 33 |
| Ilustración 4-1 Densidad de las muestras 3, 4, 5 y 6 .....                             | 34 |
| Ilustración 4-2 Densidad de las muestras 3.1, 5.1 y 6.1 .....                          | 35 |
| Ilustración 4-3 Índice de acidez obtenido de las muestras 3, 4, 5 y 6 .....            | 35 |
| Ilustración 4-4 Índice de acidez de las muestras 3.1, 5.1 y 6.1 .....                  | 36 |
| Ilustración 4-5 Índice de cetano de las muestras 3, 4 y 6 .....                        | 36 |
| Ilustración 4-6 Índice de cetano de las muestras 3.1 y 5.1 .....                       | 37 |
| Ilustración 4-7 Brillo y transparencia de la muestra 5.1 .....                         | 37 |
| Ilustración 4-8 Rango de colores D- 1500 .....                                         | 38 |

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Ilustración 4-9 Viscosidad dinámica de las muestras 3, 4 y 5 .....        | 39 |
| Ilustración 4-10 Viscosidad dinámica de las muestras 3.1 y 5.1.....       | 39 |
| Ilustración 4-11 Porcentaje de las cadenas de C para la muestra 3.1 ..... | 40 |
| Ilustración 4-12 Cromatograma de la muestra 3.1 .....                     | 40 |
| Ilustración 4-13 Hidrocarburos totales de las muestras 3, 3.1, 4 y 5..... | 40 |
| Ilustración 5-1 Medidor de potencia portátil.....                         | 44 |
| Ilustración 0-1 Curva de destilación de la muestra 3.....                 | 49 |
| Ilustración 0-2 Curva de destilación de la muestra 3.1.....               | 49 |
| Ilustración 0-3 Curva de destilación de la muestra 4.....                 | 50 |
| Ilustración 0-4 Curva de destilación de la muestra 5.....                 | 50 |
| Ilustración 0-5 Curva de destilación de la muestra 5.1.....               | 51 |
| Ilustración 0-6 Curva de destilación de la muestra 6.....                 | 51 |
| Ilustración 1.0-1 Cadenas de C de la muestra 3 .....                      | 53 |
| Ilustración 1.0-2 Cromatograma de la muestra 3 .....                      | 53 |
| Ilustración 1.0-3 Cadenas de C de la muestra 4 .....                      | 54 |
| Ilustración 1.0-4 Cromatograma de la muestra 4 .....                      | 54 |
| Ilustración 1.0-5 Cadenas de C de la muestra 5 .....                      | 55 |
| Ilustración 1.0-6 Cromatograma de la muestra 5 .....                      | 55 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 2-1 Resultados obtenidos en comparación con la normativa ..... | 18 |
| Tabla 3-1 Esquematización del proceso de toma de muestras .....      | 23 |
| Tabla 3-2 Principales familias de hidrocarburos .....                | 30 |
| Tabla 3-3 Patrones de comparación para la oxidación en cobre .....   | 33 |
| Tabla 4-1 Comparativa de las características de cada muestra .....   | 42 |

# 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1 Frases célebres

*“El petróleo representa el 40% del consumo mundial de energía primaria, y ocupa un lugar predominante e insustituible, a corto plazo, como fuente de energía básica.” [1]*

*“Las exportaciones de petróleo son y han sido el sustento de nuestro presupuesto” [2]*

*“El mundo debe olvidarse del petróleo barato” [3]*

*“Un gran obstáculo en nuestro programa de energía limpia es el hecho de que en la actualidad no podemos quemar carbón o petróleo sin descargar su contenido de azufre al aire. Necesitamos una nueva tecnología que haga posible remover el azufre antes de ser emitido al aire” [4]*

*“Si el petróleo representa hoy un problema, esperemos a que pasen veinte años: será una pesadilla” [5]*

Sólo basta una simple lectura de algunas de las frases que desde hace algunas décadas hasta la actualidad nos dejan autoridades como pueden ser directores de empresas como Repsol, pasando por diferentes presidentes donde sus países basan parte de su economía en la explotación de recursos naturales, para darnos cuenta de la vital importancia que tiene para la población mundial el uso de los recursos como el petróleo y sus derivados.

Además, cabe mencionar que ya algunos predecían con bastante antelación que estos recursos no sólo acabarían por agotarse con la consiguiente búsqueda de nuevas vías de fuentes de energía sino que observaban el impacto que suponen para el medioambiente en los procesos de producción, uso y tratamiento después del uso.

## 1.2 La energía a escala mundial

Tomaremos como punto de partida la Revolución Industrial y los avances en el ámbito de la tecnología que han estado centralizados en la disponibilidad de energía y que se han traducido en un desarrollo económico para aquellas poblaciones que disfrutaban de ésta.

Desde los tiempos de la antigüedad, los pueblos han utilizado los recursos que hasta entonces estaban en sus manos, como la energía solar y la calorífica de algunas fuentes como la madera pero no de una manera tan eficiente como en la actualidad. Con el tiempo, se ha ido depurando el método de obtención de energía debido al aumento exponencial de los requerimientos de la sociedad.

Datos actuales indican que la población mundial ronda los 7.000 millones de habitantes estimándose que para el año 2060 esta cifra aumentará alrededor de 9.000 millones [6], por lo que la demanda de energía aumentará en un 30% sobre los niveles actuales, basándonos en los datos aportados por la *EIA*<sup>1</sup>.

Por otro lado, las cifras que nos llegan de la última década nos advierten que los países más pobres representan índices de consumo de energía menor que los más ricos. Sin embargo, aquellos países que se encuentran en el proceso del desarrollo sí que presentan índices de consumo de energía mayor, ya que muestran un claro aumento en el crecimiento de su población.

También debemos tener en cuenta que uno de los aspectos más importantes del sector energético son las nuevas tecnologías que poco a poco van ganándole la partida a las fuentes de energía clásicas que si bien aún no están lo suficientemente desarrolladas para sustituir las anteriores, sí que están evidenciando un cambio en el panorama mundial a largo plazo.

Otro hecho notable y que reafirma como principal fuente de energía a los productos que se obtienen en la destilación del petróleo es la caída de la participación de la energía nuclear como fuente de energía tras una bajada en el año 2012 provocada por el miedo que dejó el tsunami en Japón entre otros [7]. Hay que tener en cuenta que en muchos países aunque sus Gobiernos garantizan la total seguridad en las instalaciones de centrales nucleares siempre quedan en la memoria las imágenes como pueden ser las producidas en Japón y la ya mencionada Chernóbil.



Ilustración 1-1 Vista de la Central Nuclear de Fukushima Marzo de 2011

---

<sup>1</sup> *Energy Information Administration*



**Ilustración 1-2 Vista aérea de la Central Nuclear de Chernóbil Abril de 1986**

Si vemos el petróleo como la fuente de energía en el ámbito mundial podemos darnos cuenta que en el inicio del siglo XXI ha sufrido fuertes variaciones en el ámbito de la energía, repercutiendo en cambios de la producción del petróleo. Además, los grandes cambios económicos han traído un impresionante crecimiento de las economías emergentes.

En la primera parte del siglo XXI, hechos como la invasión de Iraq por parte de entre otras naciones los Estados Unidos produjeron una gran inestabilidad en la producción de petróleo y desastres naturales ocurridos frente a las costas de dicho país le llevaron a la recesión en el año 2008 produciéndose así una subida inevitable para el resto del mundo del precio del petróleo.

Por si fuera poco, en la segunda década del actual siglo, el panorama del mercado del petróleo también ha sido afectado por los sucesos turbulentos de la llamada “Primavera Árabe” y el desastre natural sufrido en Japón mencionado anteriormente que desembocaron, junto a algunos factores más, en una crisis económica de los países de la Unión Europea entre otros.

Sin embargo, el consumo de petróleo tradicionalmente ha crecido de manera dispar en las distintas partes del mundo con grandes variaciones en los últimos tiempos como consecuencia de la crisis económica vivida en los países industrializados. Datos del año 2012, situaron la producción diaria mundial en 87,9 millones de barriles/día, un 2% más que en 2011.

Pero si hablamos del desarrollo a nivel regional, Asia sigue siendo la mayor consumidora de petróleo mundial con un 33,2% y Norteamérica la que se sitúa en la segunda posición con un consumo del 25,7%.

En la Ilustración 1.3 se muestra la evolución de los últimos años del consumo mundial de petróleo [7], considerando las distintas áreas geográficas que anteriormente se han especificado.



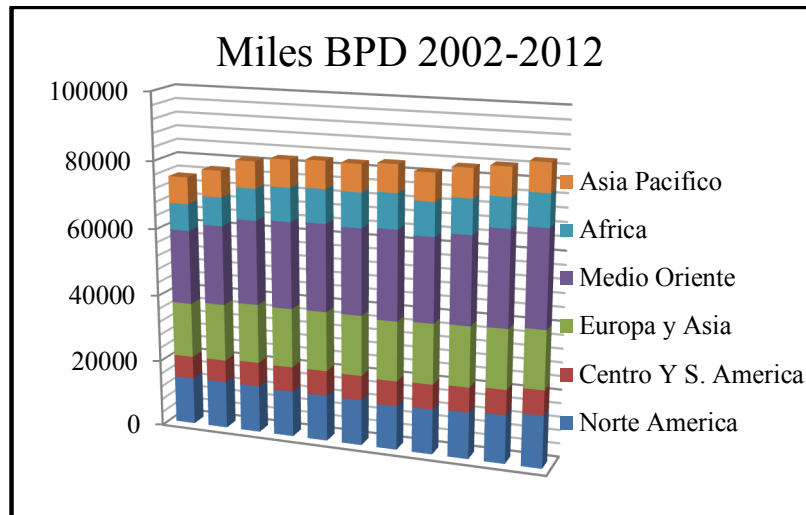


Ilustración 1-3 Consumo global de petróleo

### 1.3 Variación de los precios del petróleo

Este consumo de petróleo en particular debe traducirse, como no puede ser de otra manera, en un flujo de dinero que cada país paga o recibe por la venta o compra de este bien. Pero, ¿Cómo podemos saber cuánto vale un barril de petróleo? ¿En base a qué se fija su precio?

Para poder comprender esto, deberemos saber que se realiza de acuerdo a la cotización de un crudo “prueba” o comúnmente llamado trazador.

El más conocido es el marcador BRENT que diariamente escuchamos en las noticias al hacerlo como referente para saber el precio el crudo. Su producción está centralizada en el Mar del Norte, siendo un petróleo ligero, con poco contenido en azufre y que permite relativamente fácil por ello la transformación en gasolina. El crudo en el otro lado del Atlántico se mide por el patrón WTI (West Texas Intermediate) de muy alta calidad y con unas características mejores que el Brent [8]. En la Ilustración 1.4 se muestra la variación de los precios de estos dos marcadores a lo largo de los últimos años.

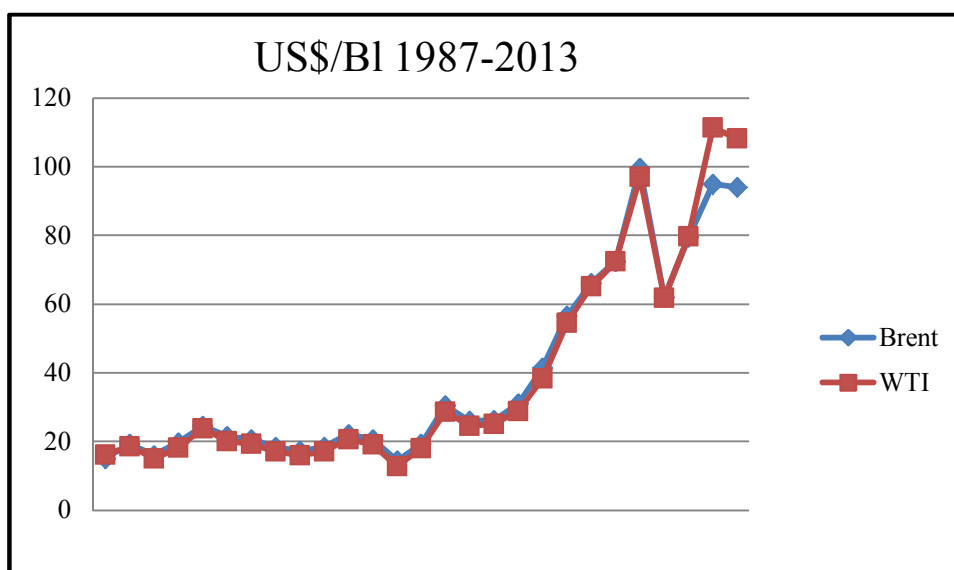


Ilustración 1-4 Variación del precio de los marcadores de crudo

## 1.4 Reservas de crudo

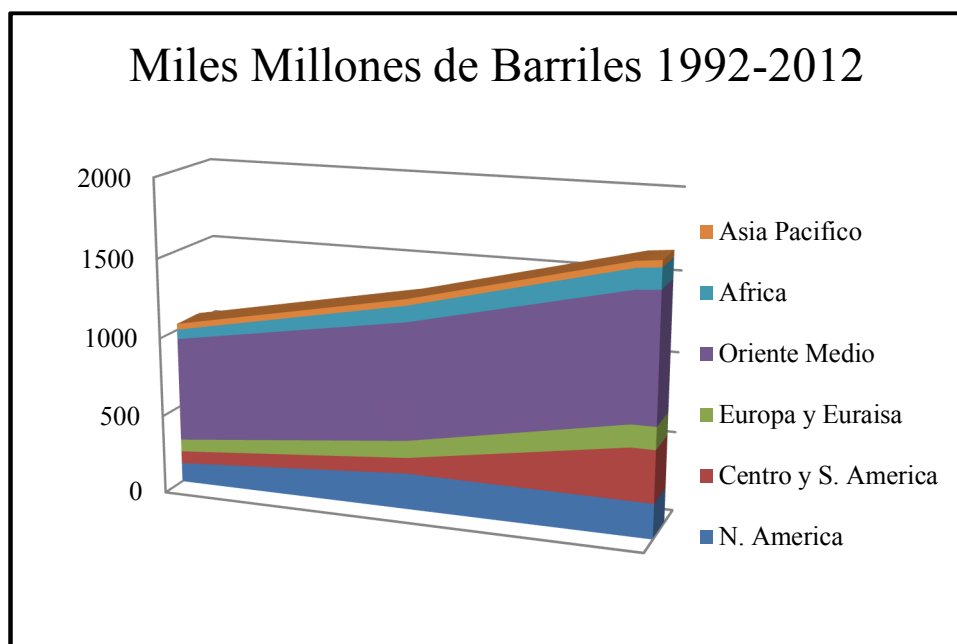
Las reservas de crudo se han estimado en 1670 millones de barriles de reservas probadas de acuerdo con la información aportada por la petrolera BP en su informe estadístico de 2013, lo que se traduce en un 0,99% más de barriles que en 2011.

Así el aumento solo de 16 millones de barriles en el año 2012 muestra una de los menores ratios de incorporación de recursos. Los países OECD<sup>2</sup> contribuyen el 14,3% de los recursos mundiales siendo los países no OECD los contribuyentes con más de un 85% de las reservas probadas.

La incorporación de estos países durante el siglo actual ha sido continua y ha ido alcanzando de forma paulatina un crecimiento anual del 3,02%. Así, la región con mayores cantidades de reservas de petróleo es Medio Oriente aportando un casi 49% de las reservas mundiales.

Por otra parte, en las regiones de Europa y Euroasia, las reservas de crudo disminuyeron un 1,2% con respecto a las del año 2011, aun cuando la tasa de crecimiento entre los años 2000 y 2012 llegó a ser de un 3,1%. Dentro de este grupo, podríamos destacar a la federación Rusa que aporta al total un casi 5,5% traduciéndose esta cifra en 87,2 millones de barriles [7].

En la Ilustración 1.5, se muestra la evolución de las reservas de forma regional:



**Ilustración 1-5 Distribución de las reservas de petróleo**

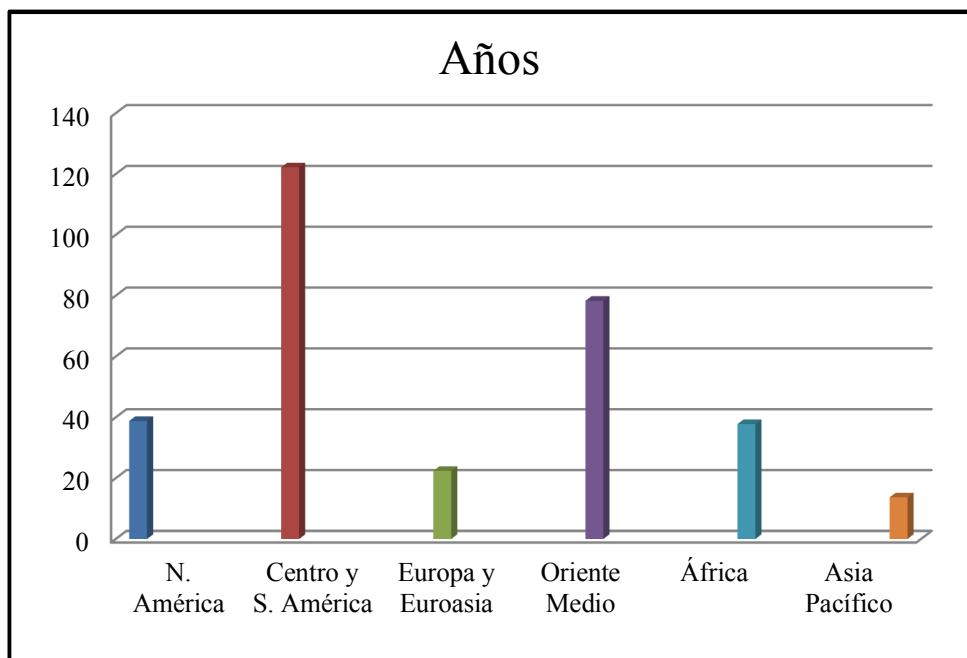
## 1.5 Producción de petróleo

En lo que respecta a la producción de petróleo, la producción mundial realizada en el año 2012 aumentó a casi 3% con referencia a 2011, lo que supone un aumento en 2,5 millones de barriles por día más.

En el ranking de producción tenemos las regiones de Medio Oriente con 28,2 millones de barriles diarios, que se traduce en el 32,8% mundial. En segunda posición Norteamérica con 14 millones de barriles diarios, que se traduce en un 18,2% de la producción mundial y en un tercer plano, Europa y Euroasia que produjeron 17,2 millones de barriles diarios lo que se traduce en un 20%.

<sup>2</sup> *Organization for Economic Co-operation and Development*

Así, con el panorama anterior, los analistas de la petrolera BP [7] predicen que el mundo tendrá recursos suficientes para abastecer las necesidades de la población mundial por algunas décadas más, teniendo en cuenta para ello la tecnología que se están utilizando para la búsqueda y las técnicas para la optimización y explotación de yacimientos que antes no eran del todo rentables. Bajo este contexto la Ilustración 1.6 expresa de manera visual los años de los que las diferentes regiones mundiales dispondrán de reservas según la relación de reservas y producción (R/P):



**Ilustración 1-6 Relación reserva/ producción 2012**

En la actualidad, las energías renovables no pueden abastecer el suministro de energía que dejaría la ausencia de petróleo como fuente principal de energía. Tengamos en cuenta que el abastecimiento mundial de energía lo llevan a cabo los combustibles fósiles en un 80% aproximadamente, de los cuales sólo la mitad ya se obtiene del petróleo.

Si sigue así esta situación, la disminución de la producción de este recurso natural, acarrearía no podría seguir el crecimiento de la economía y no solo eso sino que los países más dependientes y cuya economía se basa en la venta del petróleo en particular entrarían en un fuerte colapso. Pensemos que la mayoría de transportes, ya sea marítimo, terrestre o aéreo recurren a los mismos.

Es por ello que en nuestros tiempos todas las empresas del campo estudian y potencian el uso de energías provenientes de energías renovables o incluso la obtención de la energía a partir de productos cuya vida útil ha sido cumplida pero que por medio de una serie de procesos físicos y químicos pueden volver a ser provechosas.

Por todo lo anteriormente expuesto, este trabajo pretende mostrar no tanto el aspecto económico que supondría para la Armada Española la obtención de diésel a partir de aceite usado de motores marinos donde el beneficio económico que pudiera ser obtenido es mínimo ya el Ministerio de Defensa, y en particular la Armada Española obtiene un precio notablemente inferior al no tener que pagar impuestos. Lo que se busca es la posibilidad que la propia Armada Española pueda ser autosuficiente en cuanto sea capaz de auto gestionar sus propios desechos sabiendo que a mayores pueden reportar la obtención de un recurso tan escaso como el diésel.

## 2 ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Nuevos combustibles

Si bien es cierto que las nuevas tecnologías están dando pie a un paulatino proceso por el cual el petróleo puede que pase a un segundo plano gracias al desarrollo de energías renovables, la reutilización de algunos de los productos destilados del petróleo juegan también un papel muy importante.

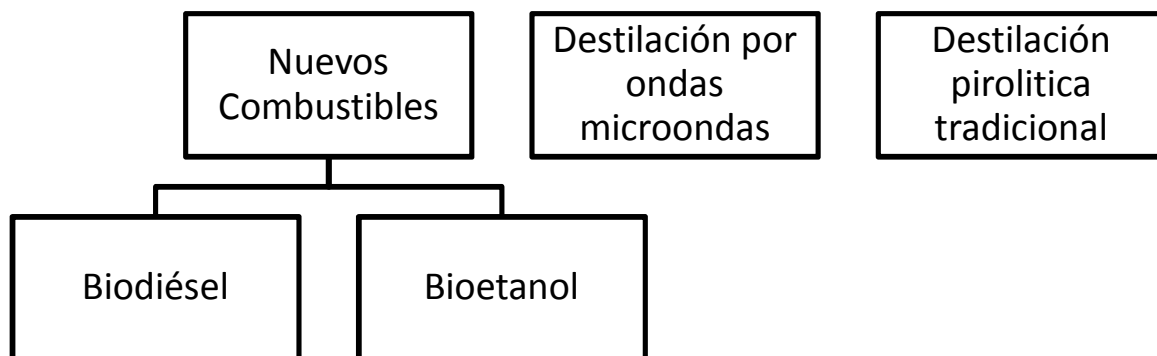


Ilustración 2-1 Organización de los combustibles a tratar

#### 2.1.1 Biodiésel

Podríamos decir que la alternativa que más se potencia como sucesor del petróleo sería el biodiesel. El biodiesel podríamos definirlo como un biocombustible líquido formado por compuestos denominados “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga”. Se obtiene a partir de lípidos naturales como los aceites vegetales o las grasas animales entre otros, y se fabrica industrialmente mediante procesos de esterificación y transesterificación [9].

Como se ha dicho anteriormente, la posibilidad de su uso como sustituto provocó que a principios del siglo XXI se comenzara a impulsar su desarrollo como alternativa a los combustibles para automóviles derivados del petróleo.

Aunque el biodiesel puede utilizarse como única fuente de energía para los motores de combustión interna, debido a las limitaciones reales que aún existen sobre él por la obstrucción de los inyectores de los vehículos afectando asimismo a la garantía de los fabricantes, la mejor opción es la mezcla del diésel con el biodiesel. Dentro de esta segunda opción, la mezcla más habitual es la correspondiente a 5% de biodiesel y 95% de gasóleo, denominada comúnmente B5.

Al ser también, las propiedades físicas y químicas del biodiesel muy similares a las del gasóleo, los motores diésel convencionales no necesitan realizar modificaciones para poder utilizar mezclas al 5%.

Podemos clasificar el biodiesel en dos grupos si tenemos en cuenta las materias primas con las que se elabora el mismo:

1. Aceites usado de fritura y aceites vegetales de final de campaña.  
En este grupo el volumen que hay disponible no es muy grande y por ello la tendencia es que utilice con mayor frecuencia las materias primas provenientes del grupo dos.
2. Aceites vegetales puros.  
En este grupo se encasillan los aceites que tienen como fin el uso energético del mismo. Un ejemplo claro podría ser el girasol, la soja, el coco etcétera. Aunque si bien en España no hay una gran tradición de la plantación de este tipo de cultivos, el alto crecimiento y la alta productividad hacen que se estén llevando a cabo pequeñas muestras de cultivos experimentales para comprobar la viabilidad de estos recursos.

Llegados a este punto, la pregunta que nos podríamos hacer sería: ¿Podría utilizar el biodiesel en mi vehículo sin problemas?

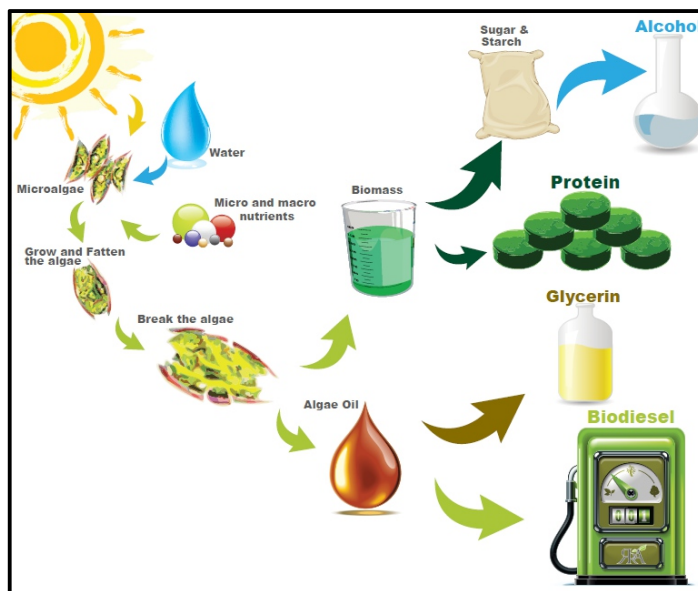


Ilustración 2-2 Obtención de biodiésel

Lo cierto es que deberíamos comprobar las especificaciones del fabricante al respecto por la garantía que nos podría dar al usarlo. Lo que si es cierto es que para adaptar un motor diésel convencional al uso del biodiesel tendríamos que hacer algunas modificaciones. Las más importantes sería cambiar los manguitos, juntas y latiguillos pues el biodiesel tiene la peculiaridad de disolverlos.

Además de esta propiedad disolvente, el biodiesel tiene un gran poder detergente gracias al cual mantiene limpio de residuos y carbonilla todo el sistema de alimentación, así como el de combustión. Sin embargo, esta ventaja puede ser al principio un pequeño inconveniente en aquellos motores que usaron siempre gasóleo y de pronto comienzan a usar biodiesel puro (B100) [9].

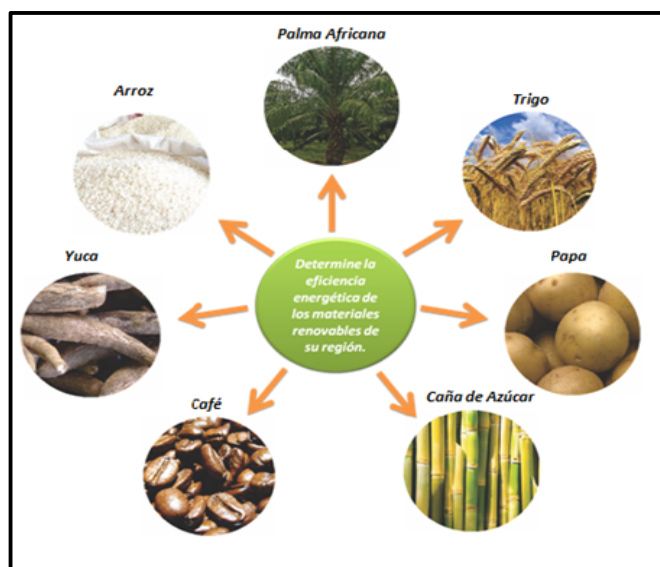
El problema existe porque éste removerá y arrastrará todos los depósitos y sedimentos del gasóleo del tanque y conductos de alimentación, obligando al principio a sustituir con más frecuencia el filtro de combustible.

### 2.1.2 Bioetanol

Otra alternativa que se presenta, aunque con menos fuerza, es el bioetanol.

El bioetanol es un alcohol que está producido en base a la fermentación de los azúcares que se encuentran presentes en la remolacha, en cereales como el maíz, la cebada o el trigo, en la caña de azúcar, en el sorgo o en otros cultivos denominados “energéticos”. Al producirse la mezcla entre el bioetanol y la gasolina, el resultado es un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a las de la gasolina y con una importante reducción de las emisiones contaminantes.

Aunque la comercialización del bioetanol en España no está completamente implantada, la gran parte de áreas de servicio que sí disponen de él lo hacen para uso de autobuses.



**Ilustración 2-3 Materias primas del Bioetanol**

Como sabemos, los motores que basan su funcionamiento en el encendido por parte de un elemento exterior como puede ser la bujía, están diseñados para que la combustión de la mezcla de carburante y aire sea provocada por éste. De esta manera, cuando se produce la combustión, la llama se propaga por el interior del cilindro quemando así toda la mezcla.

Por norma general, los motores de encendido provocado deben estar preparados para soportar en el interior de sus cilindros presiones de entre 60 y 70 bares por lo que a simple vista podríamos decir que por la evolución en el desarrollo de nuevos materiales, el fenómeno de la detonación puede limitar la potencia y el rendimiento de estos motores, provocando así averías en pistones y culata [9].

Así, al ser el bioetanol un combustible con mayor índice de octanaje que la gasolina, para adaptar el motor de gasolina al uso de este nuevo combustible es necesario el uso de lubricantes especiales y tanques de combustible que sean resistentes al alcohol entre otras modificaciones.

Sin embargo, el ser una fuente de energía renovable, contribuir a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles y por consiguiente el ahorro de este tipo de recursos, el balance del uso del bioetanol se podría ver de manera positiva.

## 2.2 Destilación pirolítica por ondas microondas

### 2.2.1 Introducción

Respecto a la obtención de diésel a partir de aceite usado, hay que decir que no es una vía que se haya desarrollado tanto como las dos anteriores. Aunque es una opción que tecnológicamente es viable y se tienen los conocimientos para desarrollarse, no ha llegado a alcanzar a los anteriores.

En la *American Chemical Society National Meeting* celebrada del 27 al 31 de Marzo de 2011 el profesor Su Shiung Lam [10], expuso junto con su equipo técnico la conferencia basada en su estudio que tenía por nombre “*From crankcase to gas tank: New microwave method converts used motor oil into fuel* [11]”

En ella explicaba que el aceite usado de motores de los diferentes medios de transporte podía convertirse a diésel e incluso acabar en el tanque de nuestros propios vehículos [12]. Describe además que el nuevo proceso de reciclaje está basado en el uso de microondas teniendo un alto rendimiento.



Ilustración 2-4 Producto inicial y final

### 2.2.2 Principios del calentamiento por ondas microondas

La técnica del calentamiento por microondas se lleva a cabo en las frecuencias de 915 MHz ( $\lambda = \sim 33$  cm) y 2,45 GHz ( $\lambda = \sim 12$  cm) como se especifica por acuerdo internacional. Esta técnica fue introducida después de la Segunda Guerra Mundial, tras el desarrollo del magnetrón (una fuente muy buena de microondas con una eficiencia excepcional) como una herramienta de procesamiento eficiente para la calefacción.

El calentamiento se produce cuando el magnetrón genera radiación electromagnética que hace que las moléculas dipolares intenten girar en fase con el campo eléctrico alterno creado por la radiación electromagnética. La resistencia a esta rotación, se expresa en resultados a nivel molecular, en la fricción entre las moléculas y hace que se genere calor. Este método de calentamiento sin embargo, tiene muchas ventajas sobre los métodos de calentamiento térmicos convencionales.

El calentamiento térmico convencional generalmente emplea una fuente de calor externa para transferir el calor al material a través de una superficie; como resultado, el calentamiento se rige por la temperatura de esa superficie además de la limitación provocada por las propiedades físicas de los materiales que se calientan, tales como la densidad, capacidad calorífica, y la difusividad térmica del material. En contraste, el calentamiento por microondas constituye una forma única de calefacción,

donde surge el efecto de calentamiento por la interacción de la onda electromagnética con los dipolos dentro del material que está siendo calentado.

Por lo tanto, el calor se genera dentro del material en lugar de hacerlo desde una fuente externa, dando así un proceso de calentamiento mucho más eficiente en comparación con el calentamiento de la superficie como se producía de manera convencional, teniendo por tanto una distribución uniforme del calor y un control más fácil sobre el calentamiento. Además, las altas temperaturas y velocidades de calentamiento que se obtienen a través de calentamiento por microondas, hacen visibles una alta eficiencia de conversión de energía eléctrica en calor (80%-85%).

### 2.2.3 Mecanismos del calentamiento por ondas microondas

El calentamiento por microondas podríamos definirlo como un método de calentamiento volumétrico eléctrico. Otros métodos de calentamiento en esta categoría incluyen la conducción y calentamiento por inducción operando en rangos de frecuencia de 0-6Hz y 50Hz-30kHz, respectivamente; estos métodos de calentamiento se llevaron a cabo haciendo pasar una corriente a través de la carga de trabajo para inducir energía eléctrica ( $I^2R$ ). El calentamiento óhmico, también se clasifica en la misma categoría y este método de calefacción funciona con el mismo principio que los métodos anteriores. El calentamiento por radiofrecuencia, que opera a una gama de frecuencias de 1 a 100 MHz (a menudo 27,12 MHz), se incluye en esta categoría.

Además, este método de calentamiento se utiliza generalmente para cargas de trabajo que dan una alta resistividad cuando se coloca entre los electrodos. En la Ilustración 2.5 [10] se puede ver un espectro electromagnético con las diferentes aplicaciones según el calentamiento eléctrico

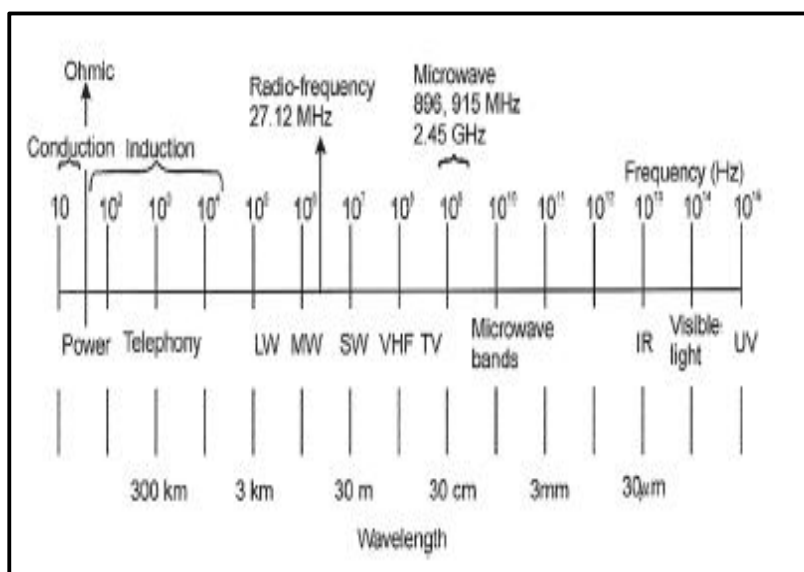


Ilustración 2-5 Espectro de frecuencias para distintas aplicaciones

### 2.2.4 Aplicación sobre el aceite usado

El uso de la pirólisis usando ondas microondas en el aceite usado, ha mostrado un excelente rendimiento. Realizando dicha técnica sobre aceite usado en un horno microondas, modificado en presencia de un lecho de partículas de carbono, como las microondas-absorbente, se generan hidrocarburos (de tamaño molecular más pequeño que los presentes en el aceite de desecho) y  $H_2$  teniendo estos un gran potencial para su uso como una fuente de energía o materia prima. El aceite usado, es un pobre absorbente de microondas debido a su carácter no polar, por lo tanto, requiere del calentamiento por contacto de materiales con alta capacidad de absorción de microondas a fin de lograr el craqueo térmico pirolítico.



La pirólisis genera un alto rendimiento (88 wt. %) de un producto de aceite que contiene concentraciones considerables de alifáticos ligeros e hidrocarburos aromáticos. El aceite producido mostró alto valor de recuperación calorífica y además relativamente libre de contaminantes con bajo contenido de azufre, oxígeno y residuos, estando también libre casi totalmente de metales [10].

La Ilustración 2.6 muestra una representación esquemática de la generación de gasolina comercial como producto a partir del uso de la pirólisis con microondas sobre el aceite usado.

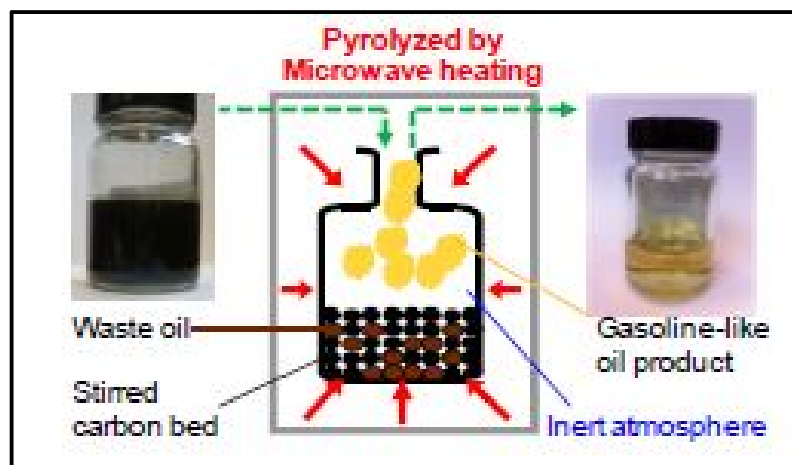


Ilustración 2-6 Esquema de obtención de diésel por microondas

## 2.3 Destilación pirolítica tradicional

### 2.3.1 Introducción

El objetivo que tiene el desarrollo de esta nueva técnica, es la obtención de un producto a partir del aceite usado de máquinas por gracias a la destilación pirolítica.

Así, el aceite que se coge como muestra es purificado y posteriormente adulterado para comprobar los posibles beneficios que provocan sobre el diésel estos aditivos.

### 2.3.2 Metodología

Los investigadores turcos Orhan Arpa Recep Yumrutas y Ayhan Demirbas [12] también han escrito sobre la producción de diésel a partir de aceite usado utilizando la técnica de la destilación pirolítica.

En su estudio, primero se le extraen los contaminantes al aceite usado de máquinas para luego mezclarlo con aditivos como carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), cal ( $\text{CaO}$ ) y zeolita. Las muestras de aceite con aditivos fueron calentadas y expuestas a una destilación pirolítica con el fin de convertirlo en diésel. Finalmente y tras la realización del proceso, el equipo de investigación comparó algunos de los parámetros característicos del combustible para verificar si entraban dentro de los márgenes que establece la norma.

Lo primero que se implementó para desarrollar el estudio fue un purificador y destilador que permitiría la eliminación de cualquier resto peligroso de las muestras de aceite usado tal y como se muestra en la siguiente imagen [12]:

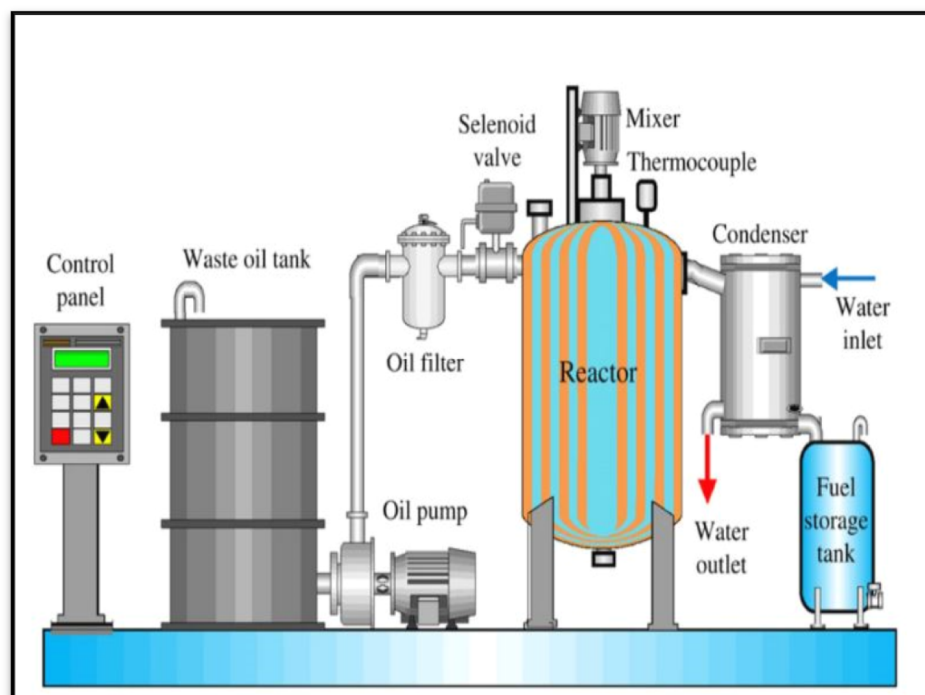


Ilustración 2-7 Sistema purificador y destilador

Como se observa en la figura, se puede ver el tanque cuya misión es el de contener todo el aceite usado y contaminado. La bomba de aceite junto al filtro, tienen como misión mover el aceite usado al reactor y allí purificarlo de todos los contaminantes. El reactor tiene la capacidad suficiente para la producción de 25L de gasolina. El sistema también incluye un controlador de temperatura y un mezclador cuya finalidad es esparcir las muestras de aceite tomadas para que se obtenga una temperatura uniforme en el reactor. Si el mezclador no estuviera, se produciría una temperatura por capas dentro del reactor. En la realización de la prueba, el aceite usado es muy viscoso y contiene pequeñas cantidades de sulfatos, hollín y pequeñas partículas de metales. Durante la realización de la misma, se le añaden varios aditivos a estas muestras para disminuir la cantidad de sulfatos en particular. Los aditivos que se usan son los que se nombraron anteriormente, mezclándolos con las muestras de aceite usado en cantidades del 2%, 4%, 6% y 8% en peso. Tras la realización del experimento y tras la comprobación de ciertos parámetros ya comentados anteriormente, el diésel obtenido a partir de muestras de aceite usado tenía las siguientes características:

| Propiedades                                  | Normativa | Resultados |
|----------------------------------------------|-----------|------------|
| Densidad 15°C ( $\text{kg/m}^3$ )            | 820-845   | 818        |
| Viscosidad a 40°C ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) | 2-4,5     | 3,49       |
| Punto de ignición (°C)                       | <55       | 57         |
| Sulfatos (ppm)                               | 50        | 3500       |
| Agua (mg/kg)                                 | <200      | 130        |
| Menor valor calorífico (kJ/kg)               | 42700     | 42500      |

Tabla 2-1 Resultados obtenidos en comparación con la normativa

## 3 DESARROLLO DEL PROYECTO

### 3.1 Pasos previos a la destilación del aceite usado del “Patrullero Tabarca P-28”

#### 3.1.1 Preparación del laboratorio

La preparación del laboratorio de química para el desarrollo del proyecto no ha sido muy compleja. Sin embargo, ha habido que familiarizarse con todos los utensilios que allí se tenían como la campana extractora, mantas térmicas y demás instrumentos del laboratorio de química.

Antes de la realización de cualquier destilación, se tuvo que instalar el sistema que se iría a utilizar para realizar todas las muestras. Así, el sistema de calentamiento del aceite usado del patrullero Tabarca fue el siguiente:

El mecanismo que se utilizó para calentar el aceite fue una manta eléctrica, Ilustración 3.1, cuya temperatura máxima de trabajo es de 370°C y su potencia máxima de trabajo son 450W.



Ilustración 3-1 Manta eléctrica Nahita utilizada en las experiencias

Como se puede observar, la forma curva que tiene, está pensada para que el matraz de fondo redondo de 200 ml encaje perfectamente. La manta eléctrica, disponía de un cable de tensión que salía por el exterior de la campana extractora de gases para ser enchufada a la red de 220V.

Una vez tenemos la manta eléctrica, hace falta dicho matraz de fondo redondo, donde el aceite será vertido para ser calentado. A este matraz, por su boca se le acoplaba un cabezal de destilación por donde se le disponía en su parte superior un termómetro y por su extremo lateral la entrada al enfriador, camino que cogerán posteriormente los gases.

El termómetro tenía como fin el medir la temperatura de los gases a la entrada del enfriador, teniendo en cuenta que no es la misma temperatura la que hay aplicada directamente sobre el matraz de fondo redondo por el efecto de la manta que la que puede haber en el cuello de dicho matraz. El termómetro utilizado era especial para poder medir un gran gradiente de temperatura (No debemos olvidar que en la destilación del aceite se llegan a alcanzar temperatura de más de 300°C).

Una vez el matraz de fondo redondo posado sobre la superficie de la manta eléctrica, era necesario la incorporación de papel metálico como aislante por toda la superficie del matraz que no era tapada por la manta con el fin de que no se cediera calor al exterior y por tanto no se llegara a la temperatura deseada. Dicha incorporación de papel de aluminio fue la misma para todas las destilaciones por lo que se ha tomado como una constante en este proceso.

Toca ahora la incorporación del macho, que tenía el elemento bifurcador en su lateral, sobre la hembra del enfriador. Tanto dicha incorporación como la anterior, son lubricadas con parafina para que, por la exposición al calor prolongado, ambas piezas de vidrio no se suelden entre sí. Tras esta aclaración, cabe explicar la funcionalidad del enfriador.

El enfriador, Ilustración 3.2, es un cilindro de vidrio por el que en su interior corre un serpentín que aloja el agua que pasa por su interior. El agua recorre el serpentín en sentido contrario al flujo de gases para que la cesión de éstos al agua sea la máxima posible y se produzca la condensación de manera más eficaz.

El agua que recorre el serpentín, es tomada del grifo que tiene en su interior la campana extractora y devuelta al lavabo. El flujo de agua que pasa por dicho serpentín era controlado por un grifo de rosca por lo que aunque se mantuvo en la misma posición para todas las experiencias se desconoce el flujo que pasa por el mismo.



**Ilustración 3-2 Enfriador con serpentín**

Al final de la salida del enfriador, se disponía de dos probetas para recoger el producto obtenido tras la destilación. Una de las probetas era de 50 ml y la segunda de 100 ml. La primera, destinada a recoger la primera fracción de destilado (aquella cuya composición básica era vapor de agua que se evaporaba del aceite usado en un rango de temperaturas de 80-110°C) mientras que la segunda era destinada a recoger el resto del producto obtenido.

Tanto la manta eléctrica como el enfriador necesitaban estar a una altura suficiente para que el extremo del anterior estuviera a una altura mayor que la de la probeta. Con este fin, son utilizados el soporte elevador del calentador y las pinzas. Estos elementos, tiene una gran base para ser estables y poder adaptar los elementos que soportan a diferentes alturas según nuestros requerimientos. En la Ilustración 3.3 se puede ver una representación esquemática del sistema de destilación para un mejor entendimiento.

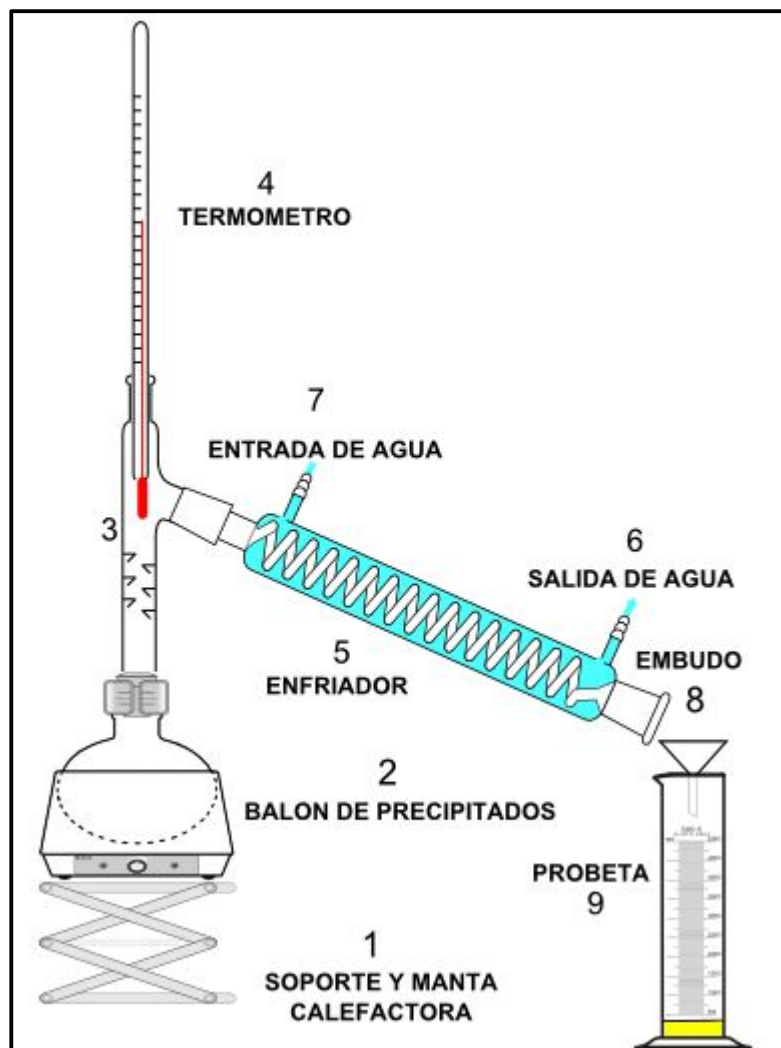


Ilustración 3-3 Representación del montaje de destilación

Para la realización de cualquier pesada se dispuso de una balanza analítica marca Blauscal, Ilustración 3.4. Dicha balanza tiene una precisión de  $\pm 0,01\text{g}$  y un peso máximo de 600g. Además dispone de una burbuja para poder comprobar la nivelación de la misma.



Ilustración 3-4 Balanza analítica

### *3.1.2 Medidas de precaución*

La destilación de aceite usado, provoca una gran cantidad de vapores que es muy recomendable evitar su inhalación en la medida de lo posible. Por ello, para la realización de este proyecto se ha utilizado la campana extractora vitrina V21 SPACE ST1500, de Burdinola con doble hoja capaz de hacer accesible el interior de la campana.

Dicha campana, dispone de tres modalidades de extracción de gases según la cantidad que evacue de su interior. Además, dispone de un modo auxiliar por si alguna de las dos hojas de la ventana es abierta o por si levanta hacia arriba las ventanas con el fin de extraer el máximo volumen de vapores en su interior.

También cabe destacar la necesidad de la utilización de mascarillas para la realización de las destilaciones. Aunque el funcionamiento de la campana extractora ha sido insustituible y obligatorio para la realización de todas las destilaciones, a veces es palpable el olor que desprende el aceite al ser calentado, produciendo dolores de cabeza si la exposición a estos vapores es prolongada.

La utilización de reactivos corrosivos y por lo tanto peligrosos para los humanos hace también indispensable el uso tanto de batas, guantes y duchas de laboratorio. Las primeras tienen como fin el proteger al sujeto que las lleva impidiendo también que no sea dañada ninguna prenda de ropa que se lleve. El segundo en cambio, va más enfocado a la posibilidad de que llegue a la cara (ojos, pelo, boca...) cualquier sustancia contaminante.

Otra medida de seguridad que ha sido implementada para la realización de las experiencias ha sido la prohibición de llevar al laboratorio botellas de plástico para hidratarse mientras se realizaban las mismas. Hay que tener en cuenta que a veces disoluciones contaminadas o usadas que pueden ser nocivas, son depositadas en botellas de agua gastadas o bidones los cuales aun que puedan estar marcados convenientemente para explicar el uso que se les está dando, pueden ser objeto de confusión y causar problemas.

La medida última de seguridad y no por ello la menos importante ha sido el desarrollar todas las experiencias de manera presencial por parte del alumno. Debido a las sustancias con las que se están trabajando y las temperaturas de trabajo con las que lidia, ha sido indispensable que en la realización de cualquier destilación haya sido obligatoria la presencia del alumno que la estaba realizando, independientemente que en el laboratorio hubieran más alumnos trabajando.

## **3.2 Destilación del aceite usado del “Patrullero Tabarca P-28”**

### *3.2.1 Organización de las diferentes destilaciones.*

Todas las experiencias que se han llevado a cabo para recabar información que de sustento científico a este proyecto se han realizado siguiendo un orden en función de las condiciones que se cumplían en cada una de ellas. En la Tabla 3-1 se puede ver la mencionada estructura.

A continuación se procederá a la explicación del procedimiento para la destilación del aceite de manera genérica para una mejor comprensión.

| Nº de destilación               | Condiciones                         |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Muestra 1 de aceite original    | Sin aditivos                        |
| Muestra 2 de aceite original    | Sin aditivos                        |
| Muestra 3 de aceite original    |                                     |
| I. Muestra 3.1 1ª Destilación   |                                     |
| II. Muestra 3.2 2ª Destilación  | Sin aditivos                        |
| III. Muestra 3.3 3ª Destilación |                                     |
| Muestra 4 de aceite original    | Sin aditivos                        |
| Muestra 5 de aceite original    |                                     |
| I. Muestra 5.1 1ª Destilación   |                                     |
| II. Muestra 5.2 2ª Destilación  | 2% Peso de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| III. Muestra 5.3 3ª Destilación |                                     |
| Muestra 6 de aceite original    |                                     |
| I. Muestra 6.1 1ª Destilación   | 2% Peso de NaOH                     |
| II. Muestra 6.2 2ª Destilación  |                                     |

**Tabla 3-1 Esquematización del proceso de toma de muestras**

### 3.2.2 Explicación del desarrollo de la destilación.

Para la realización de la destilación del aceite usado del “Patrullero P-28 Tabarca” se utilizaron 125 ml de aceite en cada experiencia. Primero, y tras haber limpiado el equipo previamente a su utilización y después de haber sido secado para eliminar cualquier remanente de agua tras lavarlo, se procede a pesar el matraz de fondo redondo en la balanza para tararla. Una vez tarado, se vierten los 125 ml de aceite usado, que previamente se han medido en un vaso de precipitados de forma baja. Todo esto, con la máxima precisión, ya que posteriormente en base al volumen que se ha vertido se calculará el rendimiento que ha tenido la destilación.

Una vez vertido el aceite que se va destilar en el matraz de fondo redondo, se apunta el peso que se ha incorporado al matraz debido al aceite y se coloca en la manta eléctrica. Una vez puesto sobre la manta eléctrica, se acopla el cabezal de destilación sobre la boquilla del matraz de fondo redondo y sobre el enfriador, previamente embadurnado con parafina como se explicó en el apartado anterior. Realizado esto, se acopla en la parte superior el termómetro para poder medir la temperatura de los gases que se introducen en el enfriador.

Tras regular la altura a la que tiene que estar la manta eléctrica y el enfriador para que forme una inclinación de unos  $45^\circ$  aproximadamente, favoreciendo así el deslizamiento de las gotas que se forman en el interior del mismo, se dispone a la salida del mismo de una probeta de 50 y 100 ml con sus correspondientes embudos. Por último se colocan unas presillas metálicas en las uniones del cabezal de destilación con el matraz de fondo redondo y la entrada al enfriador y ya es el momento entonces, de colocar las tiras de papel metálico que tapan la superficie del matraz de fondo redondo para evitar la pérdida de calor con el exterior.

Llegados a este punto, sólo falta abrir el agua que permitirá enfriar los gases que se desprendan al calentar el aceite y poner en marcha la manta eléctrica. La manta eléctrica es puesta en su posición de inicio, posición que ha sido marcada previamente para que la manta no comience a calentar a máxima potencia. Algo a tener en cuenta es que si ponemos la máxima potencia a la que la manta eléctrica

puede calentar, estaremos adulterando la experiencia porque será tan rápido y brusco el calentamiento que se lleva a cabo sobre el aceite que pueden pasar dos situaciones, ambas totalmente indeseables:

- i. Que el aceite empiece a borbotear por el aumento tan repentino y esporádico de su temperatura. Esto acarrea que los gases mezclados con estas burbujas de aceite requemado ascienda por el matraz de fondo redondo pudiendo incluso contaminar el enfriador al introducirse restos del mismo.
- ii. Variar el flujo de agua en mitad del experimento. Una vez que se ha llegado de forma indeseable a la situación descrita en el apartado anterior, para que no se contamine el enfriador, se necesitaría aumentar el caudal de agua que recorre el enfriador para que éste baje la temperatura en la zona de entrada al mismo. Si se realizara esto, se estaría variando una de las condiciones de inicio de la experiencia por lo que no sería válido.
- iii. Que la temperatura aumentase de forma tan rápida que no diese tiempo a la destilación completa de algunos elementos innecesarios como podría ser el agua que se encuentra en la muestra.

Una vez que la temperatura está seleccionada en la manta eléctrica, se espera a que la temperatura vaya ascendiendo anotando la variación de temperatura con respecto al tiempo. Cuando los gases que se evaporan del aceite llegan a unos 80°C, se mantiene en ese rango durante un pequeño instante de tiempo, evaporando toda el agua que tiene la mezcla y una vez terminado este proceso, la temperatura empieza a aumentar de manera progresiva.

Cuando la temperatura llega a los 120°C es el momento de cambiar la probeta de 50 ml por la de 100 ml y retirar el destilado que contiene en su gran mayoría agua e hidrocarburos muy volátiles. La temperatura seguirá de manera constante subiendo produciéndose la destilación de los diferentes tipos de hidrocarburos que contiene el aceite de manera progresiva llegando normalmente a una temperatura en torno a los 320°C. Cuando los gases que pasan al enfriador llegan a dicha temperatura, al poco tiempo se produce ya el descenso de temperatura donde se sigue obteniendo destilado pero ya con una coloración diferente a la anterior por lo que es el momento de parar el proceso y recuperar todo el destilado.

Una vez que se obtiene todo el destilado y se ha enfriado el matraz de fondo redondo, se procede a calcular los restos que han quedado sin destilar. Se retira el matraz y por diferencias de pesada entre la que se produjo al verter el aceite y la actual se obtiene el peso de aceite que no ha sido destilado y por tanto el desperdicio. Cuando se recupera todo el destilado, se comprueba el volumen que se ha obtenido y comparándolo con el que se ha vertido inicialmente se calcula así el rendimiento que ha tenido la experiencia.

Una vez que se ha finalizado la experiencia, se procede a la limpieza de todo el material para la siguiente ocasión. Para limpiar las piezas que han estado en contacto con el aceite, se utiliza agua caliente con detergente que se tirará a un bidón de residuos, destinado para tal fin. Una vez que las piezas han sido limpiadas, se dejan secándose en la estufa a una temperatura aproximada de 60°C durante 1 hora para eliminar cualquier resto de agua. Toca ahora estudiar el destilado calculando su:

- i. Densidad
- ii. Índice de acidez
- iii. Índice de cetano
- iv. Turbidez
- v. Color
- vi. Densidad dinámica
- vii. Hidrocarburos
- viii. Corrosión en cobre



### 3.3 Estudio de las características del diésel obtenido.

Las características de la destilación de los hidrocarburos son muy importantes en las prestaciones que éstos pueden aportar, sobre todo en el caso de combustibles y disolventes. El rango de información que la destilación nos proporciona es muy grande y valioso sobre la composición y el comportamiento que presentan a lo largo de su almacenamiento y uso.

La mayoría de las especificaciones de productos destilados del petróleo son especificadas para poder así controlar sus prestaciones en su uso final y también poder controlar la formación de vapores, los cuales pueden formar mezclas explosivas o contaminar de manera masiva la atmósfera.

#### 3.3.1 Densidad

La densidad es una de las propiedades más importantes de los combustibles, ya que los sistemas de inyección, bombas e inyectores deben suministrar la cantidad de combustible con precisión para proporcionar la combustión adecuada.

Para llevar a cabo el cálculo de la densidad, necesitamos hacer referencia a la norma UNE-EN ISO 12185 [13] donde se especifica el método a seguir. Aunque el método que especifica la norma es el llamado tubo en “U” oscilante. Aunque debido a la poca cantidad de muestra que se tenía se recurrió al método del picnómetro de tapón capilar recogido en la norma UNE-EN ISO 3838 [14].

El principio que rige este procedimiento es el de comparar las masas de volúmenes iguales de la muestra y de agua. Hay que asegurarse que los volúmenes son iguales llenando el picnómetro a rebosar en un baño a la temperatura del ensayo hasta que se alcanza el equilibrio. Aunque el cálculo incluye las correcciones por dilatación térmica del vidrio y por el empuje del aire, éstos no se han tenido en cuenta. En el laboratorio el método que se ha llevado a cabo el método anterior pero utilizando como veremos un matraz de 50 ml.

Una vez que se obtenía el destilado, se vierte sobre un matraz aforado de 50 ml y se enfría en el frigorífico hasta una temperatura de 15°C. Al sacar el matraz de 50 ml se comprueba la temperatura con un termómetro digital y se verifica también que al enfriarse el volumen de combustible que hay, coincida con la marca que tiene el matraz para señalar su volumen. Una vez que esto se lleva a cabo, se procede a pesar el volumen que se había vertido anteriormente, teniendo así tanto volumen como masa.

#### 3.3.2 Índice de acidez

El índice de acidez es una medida de la concentración de ácidos grasos libres. Esta propiedad se eleva con la degradación del combustible o se asocia a depósitos en el sistema de combustible, reduciendo la vida de la bomba del combustible y filtros. El valor máximo del índice de acidez, indicado por la norma UNE-EN ISO 14014 [15] es de 0,50 mg de KOH por gramo de muestra.

Para la realización de la misma, se necesitó de una bureta que contenía la disolución de KOH 1M en etanol para la valoración del destilado. Una vez la bureta se encuentra llena hasta el nivel de inicio se prepara la disolución que se mezclará con el destilado en un matraz Erlenmeyer. La disolución está compuesta por 20 ml de etanol, 20 ml de éter y 0,15 ml de fenoltaleína. Para coger de manera precisa éste último, se utilizó una micropipeta de volumen variable (elemento de la esquina inferior izquierda).

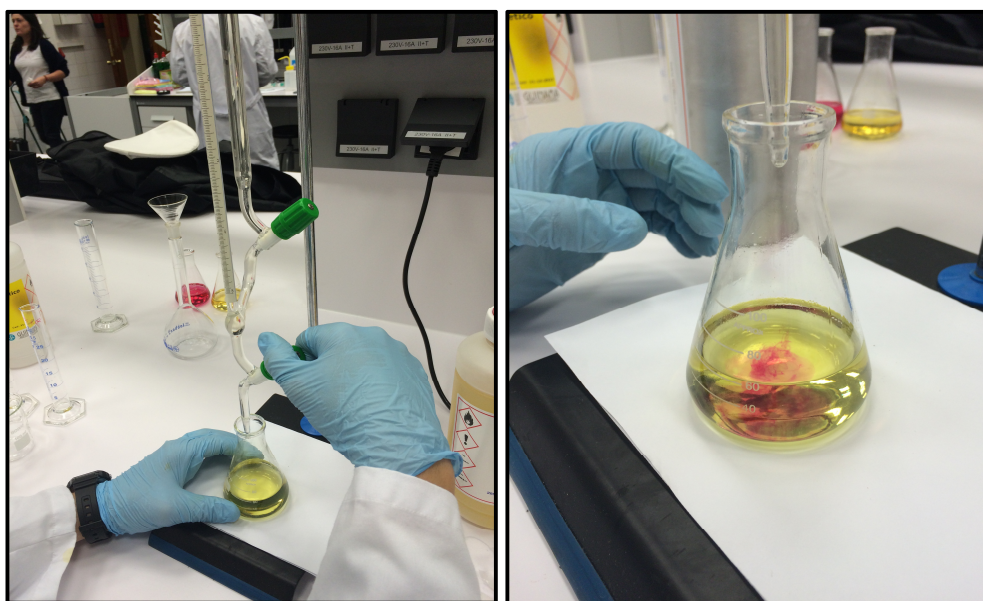
Una vez que se tiene la disolución, se vierte el destilado también dentro del matraz Erlenmeyer y se empieza a valorar.



**Ilustración 3-5 Elementos para realizar la disolución**

El matraz Erlenmeyer se irá agitando de manera que todo el líquido que contiene se mueva mientras se va poco a poco abriendo la salida que tiene la bureta en su parte inferior para que salga la disolución de KOH.

El volumen que se necesita para que cambiar el color de la disolución a un color rosa, es mínimo. Una vez que el color de la disolución ha cambiado, se anotará el volumen que se ha gastado para poder realizar los cálculos



**Ilustración 3-6 Valoración de la disolución para el cálculo del índice de acidez**

Sólo queda por tanto aplicar la relación para calcular el índice de acidez:

$$I.A. = \frac{V \text{ dis } KOH \times M \text{ KOH}}{m \text{ dest}}$$

Donde  $V_{dis\ KOH}$  es el volumen que se ha gastado para valorar la disolución,  $M_{KOH}$  es el peso molar del KOH y  $m_{dest}$  es la masa del destilado que hemos seleccionado para evaluar.

### 3.3.3 Índice de cetano

Para calcular el índice de cetano de los destilados que se han obtenido en las diferentes experiencias, se necesita acudir a la norma UNE-EN ISO 4264 [16]. Esta norma, no es de aplicación a los combustibles que contengan aditivos que varíen el índice de cetano, ni a hidrocarburos puros, ni a destilados del carbón.

La manera para poder calcularlo, según la norma, es por métodos estándar de ensayo determinando la densidad a 15°C y las temperaturas correspondientes a 10% (V/V), 50% (V/V) y 90% (V/V). Una vez conocidas dichas temperaturas, se procede sabiendo las correlaciones existentes a calcular el índice de cetano.

Pero no cualquier tipo de destilación es útil a la hora de poder determinar la temperatura que se alcanza cuando se llegan a estos porcentajes de destilado. La norma UNE-EN ISO 3405 [17] establece cómo se ha de llevar a cabo esta destilación para que las características que se quieren cotejar sean equiparables a las que exige la norma española. Así, la norma determina dos tipos de procedimiento: Manual, que es el escogido para el cálculo y el automático

La norma UNE-EN ISO 3405 [17] entre otra información, como puede ser cómo ha de montarse el equipo para poder destilar, en este caso, el aceite y cómo han de estar todos los elementos configurados, nos especifica también el rango de goteo que debemos controlar la hora de llevar a cabo la destilación.

Una vez calculadas estas temperaturas y volviendo a la norma UNE-EN ISO 4264 [16], podemos encontrar dos métodos para llevar a cabo el cálculo. El método analítico necesita como se ha explicado antes de saber la temperatura cuando se ha destilado el 90% del volumen inicial. Desgraciadamente, nuestro rendimiento no alcanza valores tan altos, por lo que se tuvo que utilizar la segunda manera que es por medio de un nomograma que también especifica la norma.

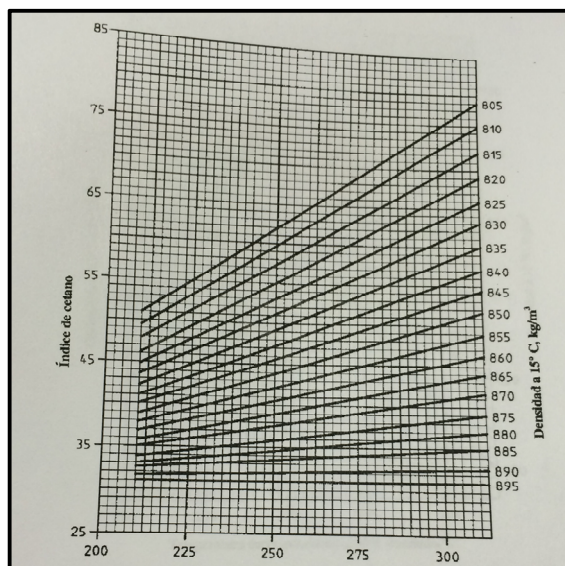


Ilustración 3-7 Estimación basada en la densidad y temperatura al 50% (V/V)

A partir de este nomograma, utilizando la temperatura que se ha obtenido al destilar el 50% (V/V) y la densidad a 15°C obtendremos el valor que queremos averiguar.

También se ha utilizado otra manera para poder calcular el índice de cetano que es por medio de una segunda relación que se muestra a continuación [17]:

$$ICc = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)$$

Siendo:

ICc = Índice de cetano calculado

D = Densidad a 15°C, determinado por el método ASTM D 1298

B = Temperatura en °C, del 50% a 1 atm

### 3.3.4 Transparencia y brillo

Es importante evaluar la apariencia de un combustible y su intensidad de color, ya que al apreciar ésta se visualiza el agua dispersa en el destilado, esta se encuentra en cantidades ínfimas, y es la responsable de que el producto obtenido no sea transparente a pesar de estar en un frasco de vidrio transparente, por lo cual aparece turbio y de color naranja.

El análisis se trata de una prueba cualitativa, ya que se realiza por medio de observación visual de la muestra. La apariencia consiste en chequear visualmente la evidencia de agua o contaminación de partículas, esto según el procedimiento 1 de la norma ASTM D 4176. [18]

Para la realización en el laboratorio se utilizó un turbidímetro Butech TN 100 [19], Ilustración 3.8. Los resultados de los valores tomados, han sido expresados en NTU<sup>3</sup>



Ilustración 3-8 Turbidímetro portátil TN 100

### 3.3.5 Color

Para la determinación del color de las muestras, hay que comprobar la norma UNE-EN ISO 51-104 [20]. Se realiza mediante la medida directa de la coloración que presenta la muestra de

<sup>3</sup> Nephelometric Turbidity Unit

combustible frente a la que presentan los patrones de color ISO 2049 [21]. La medición se efectúa con un colorímetro autocolor de Grabner Scientific calibrado para ello. Se compara el color de la muestra con los colores patrones para apreciar con cuál de ellos es coincidente; el número del cristal patrón con el que coincide el color de la muestra será el color ISO.

El color de un combustible nuevo depende del producto de partida utilizado en la fabricación del mismo, por tanto, no se puede tomar como una medida de su calidad, pero la evolución con el tiempo hacia colores más oscuros nos habla de cambios químicos en el seno del combustible. Así cuanto más se degrada un combustible más oscuro se vuelve.

Además se ha demostrado, que se produce una vez que se obtiene el diésel un cambio de color con el tiempo de almacenamiento desde un tono claro y transparente hasta un tono marrón oscuro. Establecen que si bien el color no afecta al rendimiento del combustible no es deseable ya que el consumidor tiende a asociarlo con una baja calidad del mismo [22].

### 3.3.6 Viscosidad dinámica

La viscosidad es un parámetro que influye en la emisión de contaminantes dado que es determinante en las condiciones de la combustión. Además resulta importante para definir las posibilidades de bombeo de los productos. La viscosidad es una especificación de primer orden en los aceites lubricantes, ya que condiciona las cualidades requeridas para la lubricación.

La viscosidad dinámica tiene como fin la medida del tiempo de fluencia, a 40 °C, de un volumen determinado de muestra por el capilar de un viscosímetro de vidrio según la norma ASTM D 446 [23]. Las constantes de los viscosímetros se comprueban periódicamente empleando para ello patrones de viscosidad cinemática, de matriz análoga a las muestras a ensayar, certificados de acuerdo con lo establecido en las normas ASTM D 445 [24] y D 446 [23].



**Ilustración 3-9 Canon-Fenske, serie 75, de flujo inverso**

El viscosímetro cargado con la muestra se introduce en un baño termostático a 40 °C, provisto de un sistema de regulación de la temperatura de modo que ésta no varíe en más de  $\pm 0,02$  °C en cualquier punto del mismo; se deja en el baño el tiempo suficiente para que la muestra alcance la temperatura a la cual se quiere determinar su viscosidad. La viscosidad cinemática a esa temperatura será el producto del tiempo de fluencia (segundos) por la constante de calibración ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ) y se expresa en  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  o cSt

### 3.3.7 Hidrocarburos

Los hidrocarburos se pueden considerar como los elementos esenciales del petróleo. Están presentes en él en gran variedad y dependiendo del tipo de crudo, abundan más unas familias que otras, así tenemos crudos parafínicos, nafténicos, aromáticos. Pero también tenemos que tener en cuenta que en los procesos de refinado del crudo, se pueden generar hidrocarburos que no están presentes, o lo están en muy baja concentración, en el crudo de partida.

Es importante resaltar que la composición de los productos refinados (gasolinas, gasóleos, etc) condiciona las características de éstos, tanto desde el punto de vista operativo como de su evolución durante el almacenamiento. Por ello se hace necesario tener en cuenta las propiedades físico-químicas de las diversas familias en que normalmente se agrupan.

Los hidrocarburos contienen únicamente carbono e hidrógeno, siendo las principales familias de hidrocarburos las siguientes:

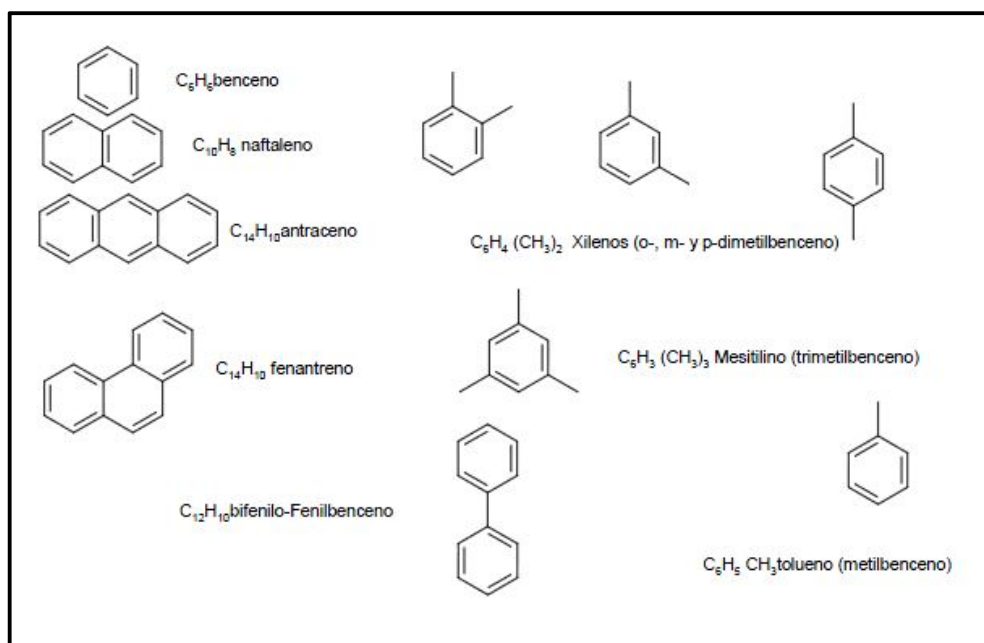
| Familia de Hidrocarburos | Subfamilia                                                                                                                                    |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alifáticos               | Hidrocarburos saturados o parafínicos (alcanos).<br>Hidrocarburos etilénicos u olefinas (alquenos).<br>Hidrocarburos acetilénicos (alquinos). |
| Cíclicos                 | Hidrocarburos cicloparafínicos, naftenos (cicloparafinas).<br>Hidrocarburos aromáticos (arenos).                                              |

**Tabla 3-2 Principales familias de hidrocarburos**

Hablaremos ahora de los hidrocarburos aromáticos, por ser los que tienen una restricción en la norma UNE-EN ISO 12916 [25] sobre el contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos para el gasóleo.

Los hidrocarburos aromáticos, denominados también bencénicos o arénicos. Son hidrocarburos de cadena cerrada, cíclicos y poliinsaturados, pudiendo ser mono o polinucleares. El benceno ( $C_6H_6$ ) es el más sencillo de todos ellos y su estructura la base elemental común a todos. Los compuestos de esta serie pueden tener uno, dos, tres o más núcleos de benceno [22].





**Ilustración 3-10 Hidrocarburos aromáticos: formulas empírica y estructural**

Los que tienen más de un núcleo de benceno se denominan también aromáticos polinucleares (PAH). Si aumenta el número de anillos en la molécula aumenta la aromaticidad y el peso molecular.

En la fracción gasóleo atmosférico que comprende el intervalo de destilación 260-345 °C se encuentra un amplio contenido de hidrocarburos aromáticos y una cantidad apreciable de constituyentes polares [26]

Los hidrocarburos aromáticos en general son causa de problemas sanitarios y medioambientales, por ello su contenido en combustibles y carburantes está limitado, ya que una consecuencia directa de la combustión de combustibles líquidos es la posibilidad de emanar a la atmósfera, a través de los gases de exhaustación generados en ella. Por ello se ha desarrollado legislación Europea e Internacional que tratan de paliar ese problema controlando el contenido máximo de esos hidrocarburos presente en los combustibles. El valor del límite máximo para el contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH), fijado en el 2003 en el 11% (m/m) según la norma UNE-EN ISO 12916 [25] basada en el RD 1700/ 2003 [27], para el gasóleo destinado a motores marinos, ha permanecido inalterado hasta la época actual RD 61/ 2006 [28].

A las razones sanitarias y medioambientales para limitar el contenido del benceno y de los compuestos aromáticos, hay que añadir su capacidad para deteriorar diversos catalizadores utilizados en procesos de conversión por su tendencia a formar coque, sobre todo los de alto peso molecular. Un gasoil, en particular, está compuesto básicamente por compuestos parafínicos, naftalénicos y aromáticos. El número de carbonos es bastante fijo y se encuentra entre en  $C_{10}$  y  $C_{22}$

Para el cálculo de hidrocarburos de las muestras se ha utilizado un cromatógrafo de gases Trace GC Ultra de Thermo Scientific (Ilustración 3.12). El cromatógrafo de gases separa los componentes de una mezcla en el tiempo, y el espectrómetro de masas entrega información que permite la identificación estructural de cada componente. En particular, cromatógrafo de gases Trace GC Ultra, Thermo Scientific, tiene un sistema de inyección automática Triplus y un detector FID<sup>4</sup>. Este instrumento permite separar los componentes de una mezcla en el tiempo. El principio involucra la volatilización de una muestra en un horno (inyector), separación de los componentes de la mezcla en una columna especialmente preparada, y detección de cada componente por un detector. Un hecho

<sup>4</sup> Flame Ionization Detector

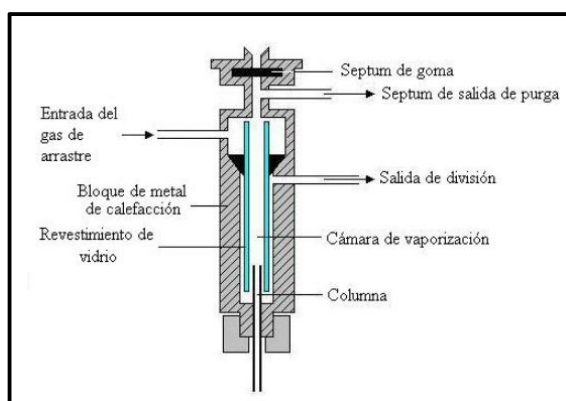
importante de la cromatografía de gases es el uso de gases portadores (Hidrógeno, Helio) para transferir la muestra desde el inyector a través de la columna y llevarla hasta el detector.



**Ilustración 3-11 Cromatógrafo de gases TRACE GC Ultra de Thermo Scientific**

Antes de la inyección se pesa la muestra, se le añade hexano y se homogeniza, añadiendo a continuación el patrón interno ("Mineral Oil" de Fluka). Así la muestra está lista para inyectar en el cromatógrafo. La columna utilizada para este análisis es una columna Innowax (30m x 0,25mm x 0,25µm), de Agilent Technologies.

Las condiciones para llevar a cabo el análisis en el cromatógrafo de gases incluyen una programación de temperatura en el horno con una rampa como se describe a continuación: Inicialmente la temperatura se fija en 40°C manteniéndose 1,5 minutos, para subirla con una velocidad de 5°C/min hasta 60°C, para seguir aumentándola a un ritmo de 15°C/min como máximo y manteniéndolo en esta temperatura 10 minutos, de modo que el tiempo total del ensayo es de 35 minutos. Para el análisis de los hidrocarburos el inyector, Ilustración 3.13 [29], que debe estar a una temperatura de 280°C. El detector utilizado para estos análisis es un detector de ionización MS Full Scan el cual debe estar a una temperatura de 300°C. El gas portador utilizado es Helio, con un flujo constante de 1 ml/min.



**Ilustración 3-12 Inyector del cromatógrafo (splitless/split)**

### 3.3.8 Corrosión sobre placa de cobre

Para la determinación del grado de acción corrosiva que tiene nuestro destilado, se recurre a la norma UNE-EN ISO 2160 [30] donde se incluyen todos los productos volátiles que tengan una presión de vapor no mayor de 124 kPa a 37,8 °C

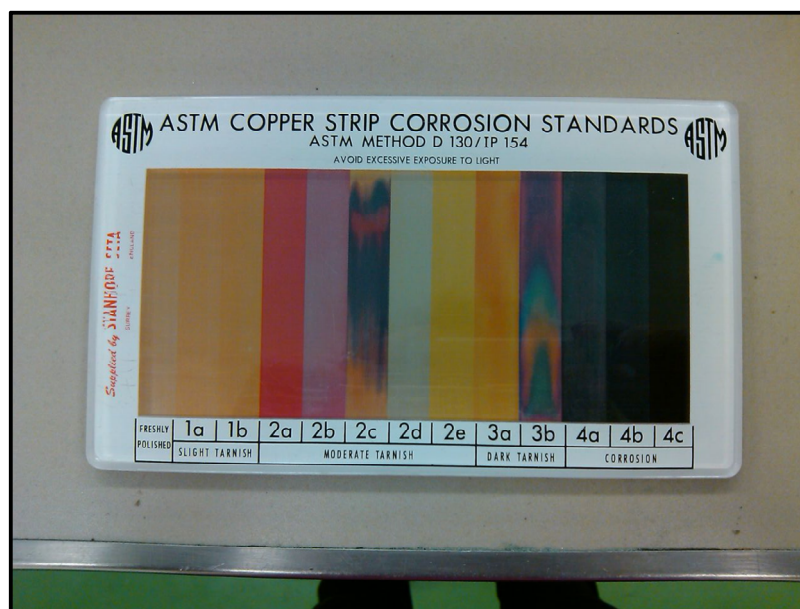
El desarrollo se lleva a cabo sumergiendo una lámina en una cantidad de muestra determinada y calentándola en unas condiciones de temperatura y tiempo determinadas. Para la realización de la



prueba se distinguen dos métodos. Mientras que las gasolinas, según la norma, se ensayan con el método de bomba a presión, otros productos se hacen a presión atmosférica [31]. Cuando se finaliza el tiempo de calentamiento, se retira la lámina de cobre del tubo de ensayo, se lava y el color se compara con los patrones que están establecidos (Tabla 3.3).

| Clasificación        | Denominación               | Descripción                                                                                                                                       |
|----------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lámina recién pulida | -                          | -                                                                                                                                                 |
| 1                    | Ligera pérdida de brillo   | a. Naranja pálido, casi igual a la lámina recién pulida<br>b. Naranja oscuro                                                                      |
| 2                    | Moderada pérdida de brillo | a. Rojo clarete<br>b. Azul lavanda<br>c. Multicolor con azul lavanda y/o plata sobre rojo clarete                                                 |
| 3                    | Acusada pérdida de brillo  | a. Magenta( carmesí) superpuesto al color latón<br>b. Multicolor con irisaciones de rojo y verde (pavo real) pero no gris                         |
| 4                    | Corrosión                  | a. Negro transparente, gris oscuro o marrón con irisaciones. Verde apenas perceptible<br>b. Negro grafito o mate<br>c. Negro brillante o azabache |

**Tabla 3-3 Patrones de comparación para la oxidación en cobre**



**Ilustración 3-13 Patrones de oxidación norma D 130/IP 154**

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Discusión de los resultados obtenidos

En esta parte del proyecto se indicarán los resultados obtenidos por medio de las destilaciones que se han realizado al aceite original. Por la multitud de destilaciones que se han llevado a cabo, se representarán en este apartado las más significativas, quedando las demás a disposición en los Anexos I y II.

#### 4.1.1 Densidad

Según RD 61/2006 de 31 de Enero [28], por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, se establece que la densidad a 15°C para el gasóleo tipo B de uso agrícola y marítimo queda definida entre los valores  $820-880 \frac{kg}{m^3}$ .

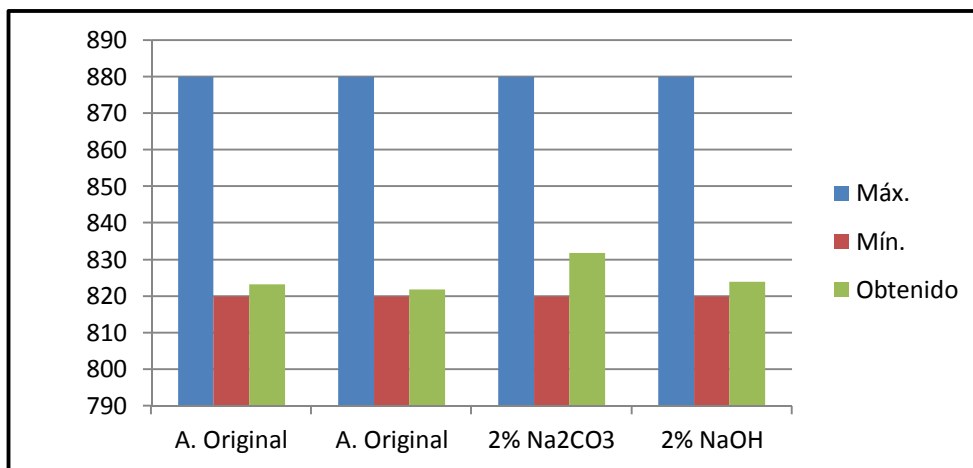


Ilustración 4-1 Densidad de las muestras 3, 4, 5 y 6

Como se observa en la Ilustración 4.1, la densidad de todos los primeros destilados que se han obtenido en base al aceite original del Patrullero “P-28 Tabarca” supera el valor mínimo que requiere el RD para poder ser utilizado.

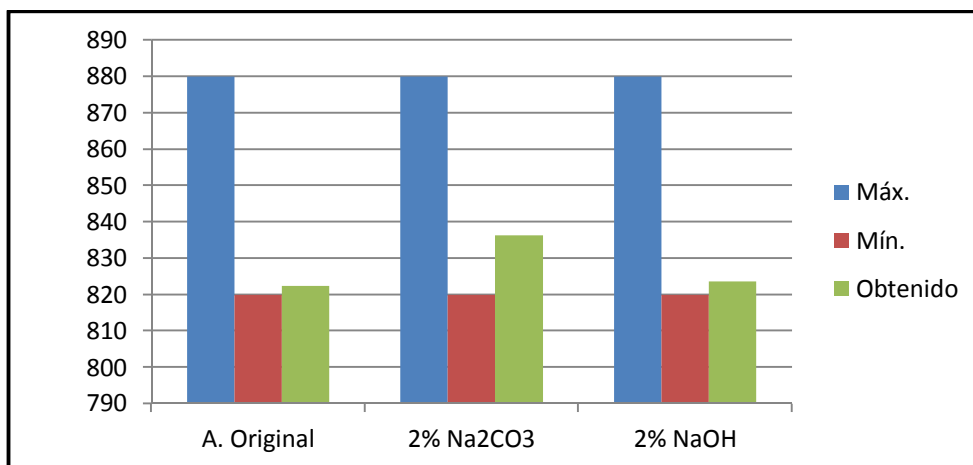


Ilustración 4-2 Densidad de las muestras 3.1, 5.1 y 6.1

En la Ilustración 4.2, también se puede ver, que las re destilaciones que se aplican a las muestras 3, 5 y 6 (éstas dos últimas aditivos, como se ha explicado anteriormente) también superan el valor mínimo. Según esto se puede decir que el valor más alto de densidad se lleva a cabo cuando el aceite es mezclado con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como aditivo.

Por lo tanto, a la vista de los datos obtenidos en las destilaciones se puede por tanto afirmar que:

*“Todas las muestras que se han obtenido entran dentro de los parámetros de densidad fijados por el RD61/2006. Además, se observa un aumento de la densidad cuando el aceite es mezclado con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>”*

#### 4.1.2 Índice de acidez

De acuerdo con la norma UNE-EN ISO 14014 [15] el valor máximo que puede contener el diésel por gramo es de 0,5 mg de KOH. Como se puede ver en la Ilustración 4.3 el valor máximo requerido por la norma queda muy lejos del que realmente se ha obtenido. Como sabemos, el índice de acidez determina los componentes de reacción ácidos totales en los derivados del petróleo. El índice de acidez, indica por tanto, cuantos mg de KOH son necesarios para neutralizar 1 g de muestra. Dicho esto, se puede afirmar que:

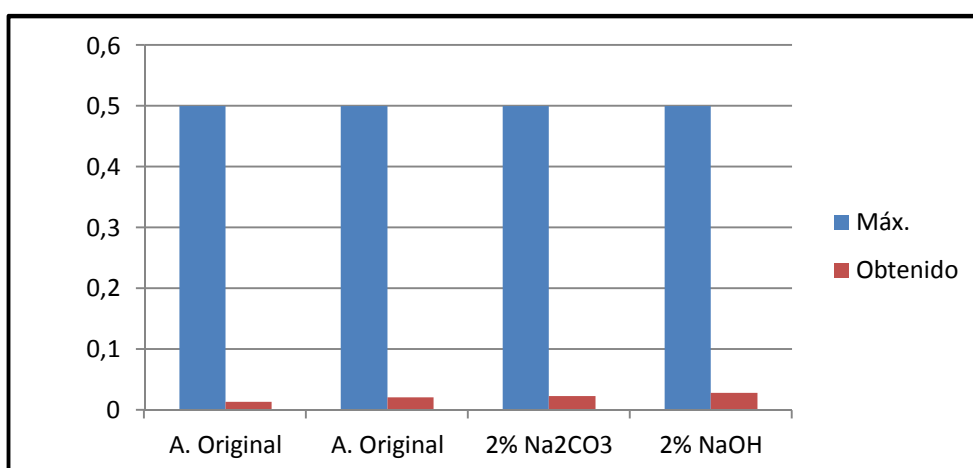


Ilustración 4-3 Índice de acidez obtenido de las muestras 3, 4, 5 y 6

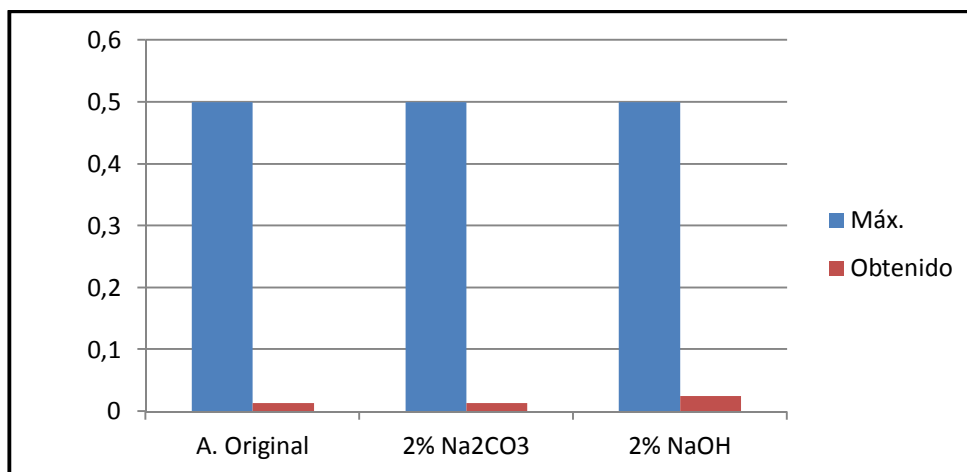


Ilustración 4-4 Índice de acidez de las muestras 3.1, 5.1 y 6.1

*“Todas las muestras que se han realizado cumplen con los valores límites establecidos en la norma, llegando incluso a ser disminuidos al re destilar las muestras obteniendo así un diésel de mayor calidad. Además se puede observar, que la adición de determinados elementos como el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaOH como aditivos apenas tiene influencia sobre dicho valor”*

#### 4.1.3 Índice de cetano

De acuerdo con el RD mencionado anteriormente, el valor mínimo de cetano que se necesita tener para entrar dentro de los parámetros marcados para el gasóleo B es de 46.

Debemos recordar que el índice de cetano mide la facilidad de inflamación de un combustible para un motor diésel. El comportamiento del combustible se compara con el de dos hidrocarburos puros elegidos como referencia, el n-cetano o hexadecano, al que se atribuye el número de cetano cien y el  $\alpha$ -metilnaftaleno que recibe el número cero. La medida para la determinación de la calidad de ignición de los combustibles diésel, se efectúa en un motor diseñado para ello, según especifica la norma ASTM D613 [32] y la EN ISO 5165 [33]. Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

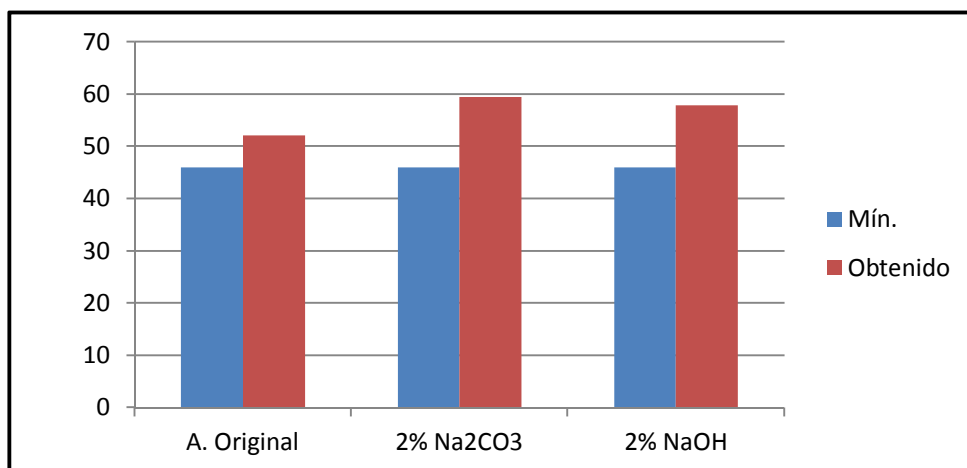


Ilustración 4-5 Índice de cetano de las muestras 3, 4 y 6

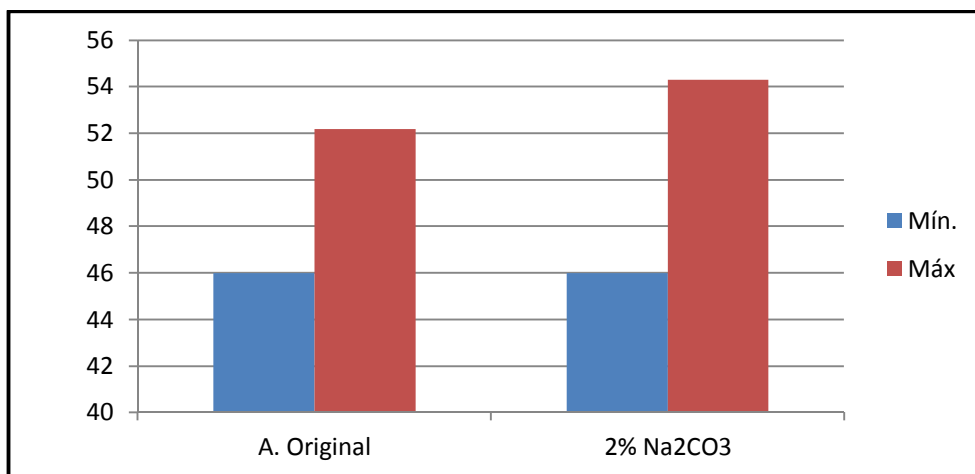


Ilustración 4-6 Índice de cetano de las muestras 3.1 y 5.1

Es un hecho que los destilados obtenidos a partir del aceite original tienen un número de cetano sustancialmente mayor que el mínimo requerido para el gasóleo tipo B marítimo. Por tanto, la calidad del mismo en este sentido es mayor y la demora de encendido del motores menor. También, podemos observar que el hecho de añadir aditivos mezclados con el aceite original, repercute en un aumento del índice de cetano, siendo también así cuando se re destila el mismo para purificarlo. Por todo lo anterior expuesto se puede afirmar que:

*“Todas las muestras que se han obtenido mediante la destilación tradicional superar el índice de cetano mínimo exigible. Además, la incorporación de aditivos, en especial el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 2% en masa, hace que el índice de cetano aumente respecto al de una muestra obtenida sin aditivos.”*

#### 4.1.4 Transparencia y brillo

Con referencia a la definición que aporta la norma ASTM D 4176 [18] sobre la transparencia y brillo, ésta se refiere a la ausencia de turbidez o partículas de agua que se encuentren en el centro del combustible.

En la ilustración 4.7 se puede observar el destilado obtenido de la muestra 5.1. La probeta que se observa de 50 ml, recoge el destilado obtenido hasta la máxima temperatura de los gases que se ha alcanzado. A partir de ese momento se obtiene el destilado que se observa en la probeta de 100 ml con un color más oscuro debido a la disminución de aceite que queda en el matraz de fondo redondo.

Para calcular la transparencia de la muestra, se utilizó un turbidímetro, obteniendo un valor de 10,4 NTU's.

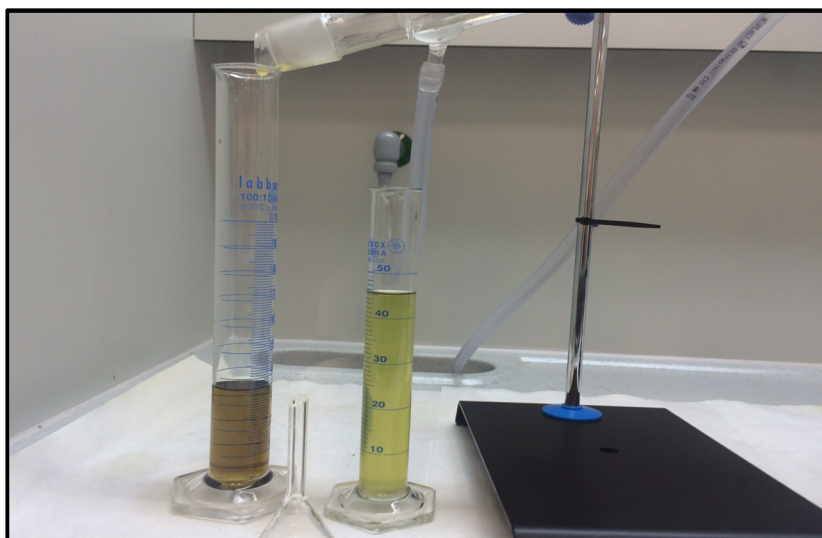


Ilustración 4-7 Brillo y transparencia de la muestra 5.1

A modo comparativo, según la OMS<sup>5</sup>, la turbidez del agua para consumo humano no debe superar en ningún caso las 5 NTU, y estará idealmente por debajo de 1 NTU.

#### 4.1.5 Color

Como se ha dicho anteriormente, la determinación del color en los productos petrolíferos es utilizada como control de calidad de procesos y productos, sirve de indicador del grado de refinamiento del producto, de la contaminación, degradación u oxidación del diésel.

Si bien, el RD 61/2006 [28] establece que no hay un valor estipulado de color que marque la validez del diésel para motores marinos. Lo anterior sí que pasa con el diésel A de automoción, teniendo el valor limitado a 2,0. De cualquier manera, se han obtenido algunos valores de color que se han llevado a cabo en el laboratorio que dispone el Arsenal de Ferrol representados en la Ilustración 4.8.

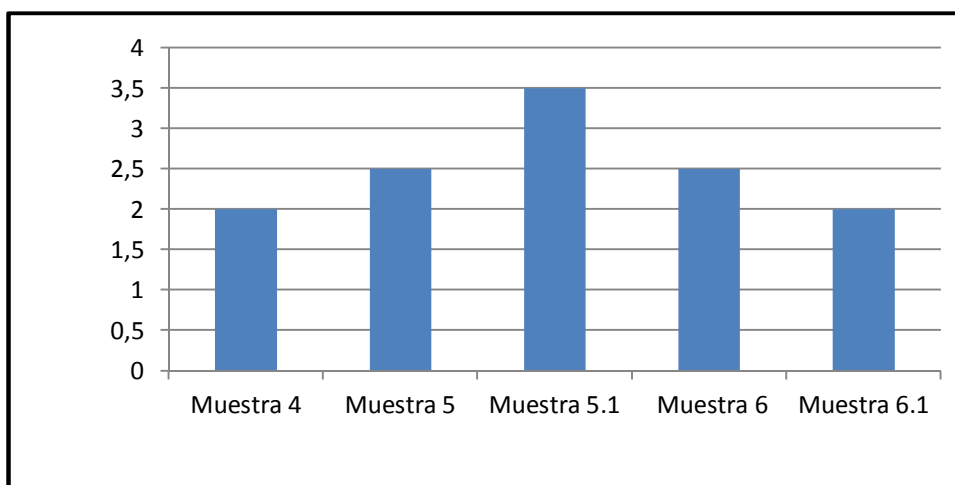


Ilustración 4-8 Rango de colores D- 1500

A modo de resumen se puede concluir que:

*“Si bien la norma, no establece un valor máximo de color para el gasóleo B marino, todos los valores se encuentran muy próximos a los valores admitidos para el diésel A de automoción. Teniendo en cuenta además que, el color no es indicativo de la calidad del diésel”*

#### 4.1.6 Viscosidad dinámica

Como se puede comprobar en la norma UNE-EN ISO 3104 [34] y en el RD 61/2006 [28] para las especificaciones técnicas del gasóleo B, los valores que se exigen de viscosidad dinámica para 40°C van de 2,0 a 4,5. Los resultados obtenidos del laboratorio del Arsenal de Ferrol son los que las Ilustraciones 4.9 y 4.10 muestran.

Como se puede comprobar después de los resultados obtenidos, la viscosidad dinámica de la muestra 5 queda excluida de los valores admisibles según la normas dichas anteriormente. Sin embargo, la muestra 5,1 obtenida de la re destilación de la muestra 5 si entra dentro de los valores admisibles. La muestra 3,1, por el contrario, tiene un valor inferior al admisible, sin embargo el valor de la muestra primitiva sí que es admisible.

<sup>5</sup> Organización Mundial para la Salud

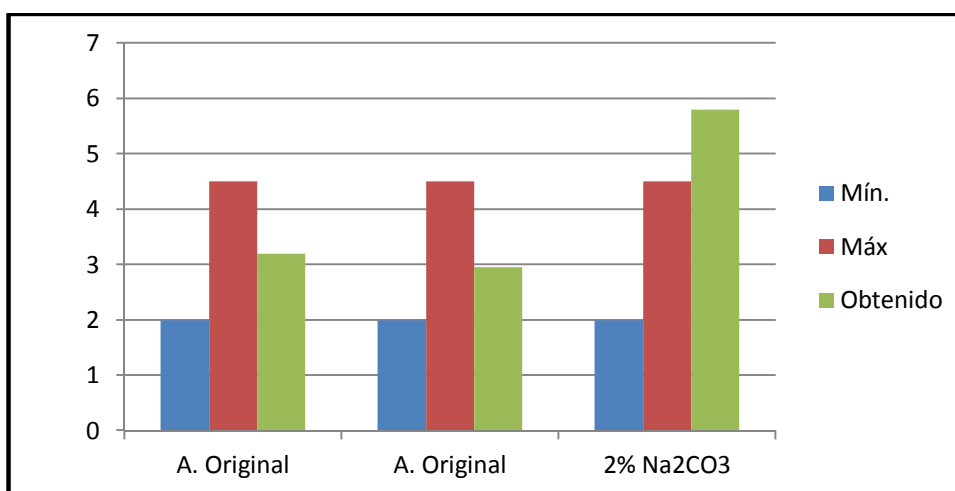


Ilustración 4-9 Viscosidad dinámica de las muestras 3, 4 y 5

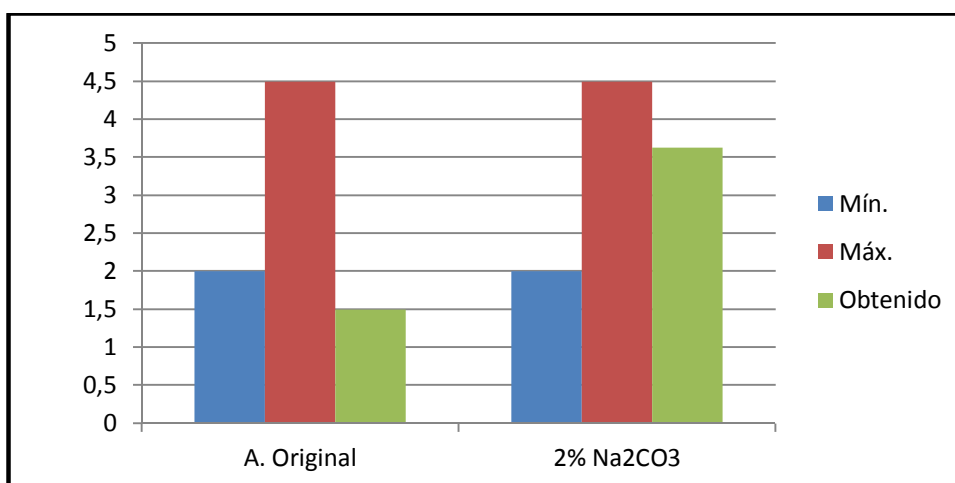
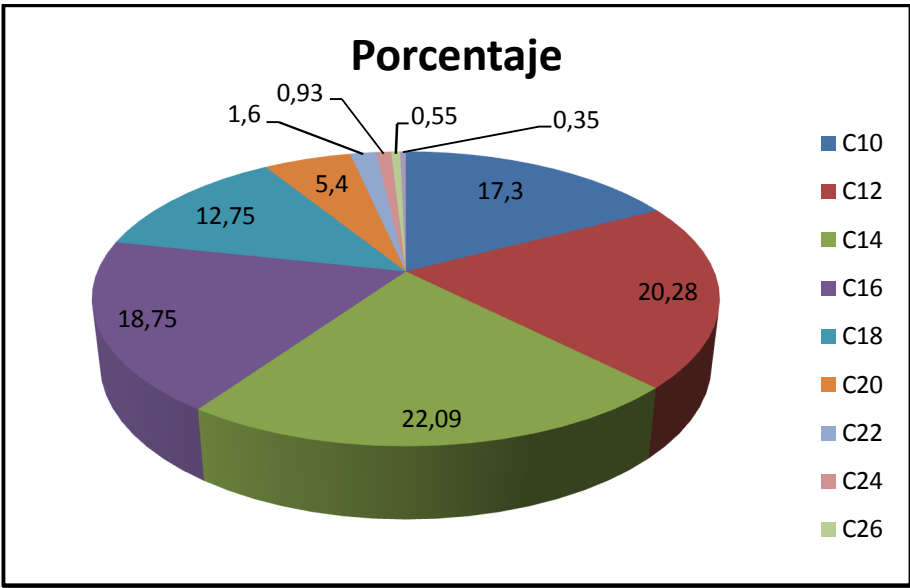


Ilustración 4-10 Viscosidad dinámica de las muestras 3.1 y 5.1

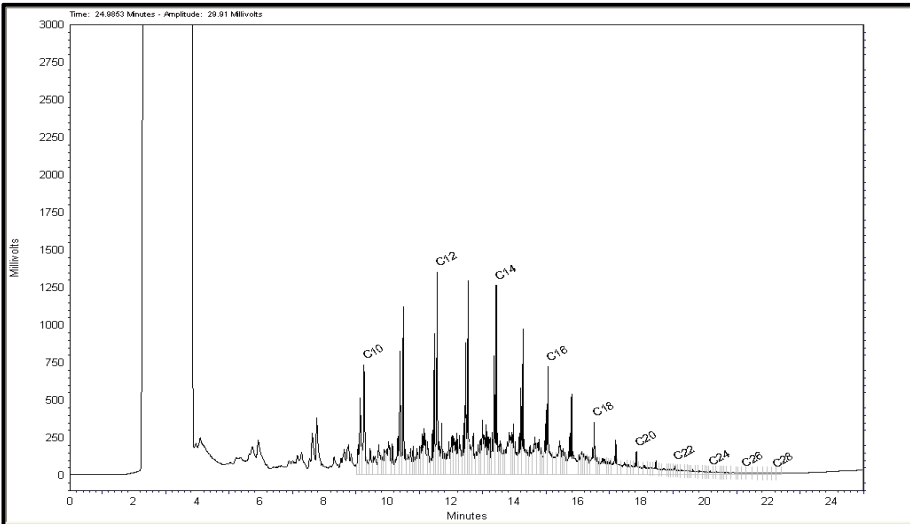
#### 4.1.7 Hidrocarburos

Los resultados de los hidrocarburos expresan de manera fehaciente de qué elementos está compuesto nuestro diésel que hemos obtenido.

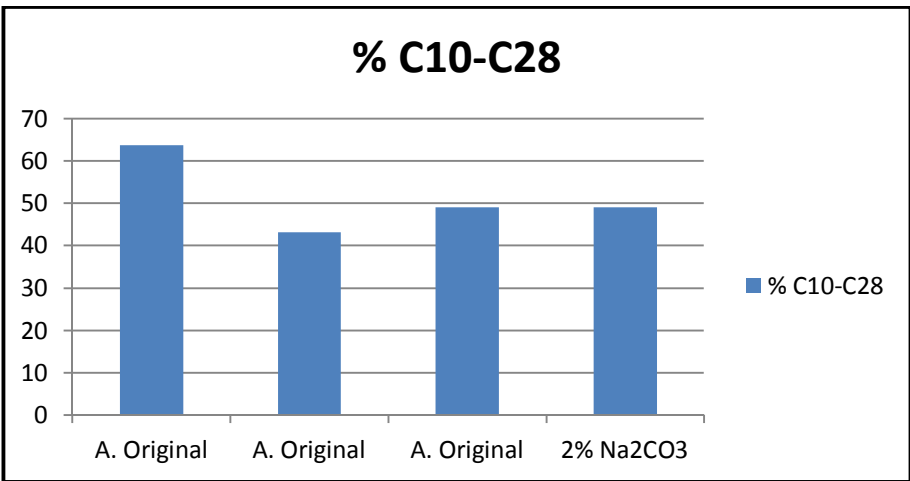
El gasóleo derivado del petróleo está compuesto aproximadamente de un 75% de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas incluyendo isoparafinas y cicloparafinas) y un 25% de hidrocarburos aromáticos (incluyendo naftalenos y alcalobencenos). La fórmula química general del gasóleo común es  $C_{12}H_{23}$ , incluyendo cantidades pequeñas de otros hidrocarburos cuyas fórmulas van desde  $C_{10}H_{20}$  a  $C_{15}H_{28}$ .



**Ilustración 4-11 Porcentaje de las cadenas de C para la muestra 3.1**



**Ilustración 4-12 Cromatograma de la muestra 3.1**



**Ilustración 4-13 Hidrocarburos totales de las muestras 3, 3.1, 4 y 5**



#### *4.1.8 Corrosión sobre placa de cobre*

Para el cálculo de la corrosión sobre la placa de cobre se necesitaba una cantidad de diésel para valorar de más de 40 ml. El problema que se ha tenido ha sido que no se disponía de tanto volumen para evaluar todas las muestras por lo que se analizó sólo la muestra 4 de aceite original, la cual no dispone de ningún aditivo.

El resultado que se ha obtenido para la muestra 4 ha sido <2b. Esto quiere decir, según la norma UNE-EN ISO 2160 [30], que tras la realización de la prueba, la placa de cobre ha sufrido una pérdida moderada de color, teniendo una apariencia de color azul lavanda.

### **4.2 Resumen de los resultados obtenidos**

A modo de resumen y para una mejor comprensión de todos los resultados que se han obtenido en las diferentes muestras, se ha implementado la Tabla 4.1.

En dicha tabla, se representa por medio del color rojo aquellos valores que quedan excluidos de los que marca la normativa específica a cada una de las características. Por ello, se puede concluir que las únicas muestras que no cumplen las especificaciones que marca el RD 61/2006 [28] sobre las características del diésel tipo B para motores marinos, son las muestras 4 y 5. En verde, en cambio, se expresa la muestra que se ha creído óptima para conseguir el objetivo.

Hace falta recordar que la Muestra 4 carecía de cualquier aditivo, siendo únicamente una destilación del aceite usado original. Por el contrario, la Muestra 5, que si contiene aditivo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 2% en peso, también queda excluido de las especificaciones por superar el valor máximo permitido en la viscosidad dinámica.

| <b>Corrosión en Cu</b> | <b>Viscosidad (máx/mín) mm<sup>2</sup>/s</b> | <b>Color</b> | <b>Transparencia</b> | <b>Índice de Cetano (mín)</b> | <b>Índice de Acidez Mg KOH/g diésel</b> | <b>Densidad 15°C (máx-mín) Kg/m<sup>3</sup></b> | <b>Propiedad</b>   |
|------------------------|----------------------------------------------|--------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|
| No especifica          | 4,50-2,00                                    | D 1500       | D 4176               | 46                            | <0,5                                    | 880-820                                         | <b>Normativa</b>   |
|                        | 3,20                                         |              | Cumple               | 52,187                        | 0,014                                   | 823,212                                         | <b>Muestra 3</b>   |
| <2b                    | 1,50                                         |              | Cumple               | 52,181                        | 0,014                                   | 822,452                                         | <b>Muestra 3.1</b> |
|                        | 2,96                                         | 2,0          | No cumple            | 51,895                        | 0,021                                   | 821,815                                         | <b>Muestra 4</b>   |
|                        | 5,80                                         | 2,5          | Cumple               | 59,481                        | 0,023                                   | 831,878                                         | <b>Muestra 5</b>   |
|                        | 3,63                                         | 3,5          | Cumple               | 54,312                        | 0,014                                   | 836,456                                         | <b>Muestra 5.1</b> |
|                        |                                              | 2,5          | Cumple               | 57,915                        | 0,029                                   | 824,002                                         | <b>Muestra 6</b>   |
|                        |                                              | 2,0          | Cumple               | 51,851                        | 0,025                                   | 823,610                                         | <b>Muestra 6.1</b> |

Tabla 4-1 Comparativa de las características de cada muestra

## 5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

### 5.1 Consecución del objetivo

Tras la realización del trabajo y con base a los resultados obtenidos podemos decir, que se ha demostrado que se puede obtener un destilado a partir del calentamiento de aceite usado de motor marino y no sólo eso, sino que ese destilado, añadiéndole una serie de aditivos puede llegar a cumplir en casi su totalidad las especificaciones para el diésel B de uso agrícola y marino.

### 5.2 Líneas futuras

Como posible continuación de este proyecto se deja la puerta abierta a las siguientes vías de investigación para poder completar el marco en el que está enfocado el mismo:

- i. Calcular el consumo de energía eléctrica y por consiguiente el precio que supondría la realización de las destilaciones de aceite para la obtención de diésel.
- ii. Cálculo del ahorro que se produce al ser la Armada Española la que en sus Arsenales, trate estos residuos.
- iii. Diseño de una planta encargada del almacenamiento del aceite usado y la destilación pirolítica del mismo para la obtención del diésel.
- iv. Viabilidad económica de la implantación de este tipo de plantas en los diferentes arsenales de los que dispone la Armada.

A continuación se describirán de manera superficial en por donde debería ir la línea de investigación en cada uno de los casos.

#### *5.2.1 Calcular el consumo de energía eléctrica y por consiguiente el precio que supondría la realización de destilaciones de aceite para la obtención de diésel.*

Para llevar a cabo este apartado del proyecto a mayores, necesitaríamos un medidor de potencia eléctrica, Ilustración 5.1 [35], que enchufaríamos a la red de tensión y la manta eléctrica sobre éste. Con este elemento, podremos comprobar que potencia se va consumiendo en función de la posición en la que se ponga el selector de la manta eléctrica.

Una vez que sepamos cuanto estamos consumiendo y el tiempo que dura cada una de las experiencias, podremos saber de manera exacta cual es el precio de electricidad que se nos va a cargar por el mismo. Sólo nos quedaría por saber el precio que se le cobra a la Escuela Naval por parte de la empresa eléctrica el kW/h.



**Ilustración 5-1 Medidor de potencia portátil**

### *5.2.2 Cálculo del ahorro que se produce al ser la Armada Española la que en sus Arsenales, trate estos residuos.*

Para la realización de este apartado, tendremos que contactar con la empresa externa que actualmente trata los residuos de la Escuela Naval. Una vez en contacto con ellos, se debe preguntar cuál es el coste que se nos carga por la recogida semestral de aceite usado de motores marinos.

Hay que tener en cuenta, que en muchas ocasiones, las empresas externas incluyen en el precio total que se nos carga por varios servicios, algunos que en realidad lo realizan a coste cero. Por ello, lo idóneo sería pedir una factura desglosada por el valor que se nos va a cargar especificando los servicios que se van a realizar.

### *5.2.3 Diseño de una planta encargada del almacenamiento del aceite usado y la destilación pirolítica del mismo para la obtención del diésel.*

La investigación de este apartado y su desarrollo tal vez no sea algo perteneciente al departamento que elaboró este proyecto, pero sí que es el usuario final de la realización del mismo.

Para poder desarrollar una planta para tal fin, necesitaríamos tener en cuenta las necesidades que tienen los diferentes arsenales de la Armada en su tratamiento de aceite usado con el único fin de poder dimensionar la planta. Entra también en juego el dinero del que se disponga y del que se hablará en el siguiente punto acerca de la viabilidad económica.

Una vez que se ha realizado el dimensionamiento de la planta, queda comprobar los elementos de los que dispone la misma para poder mediante un soporte informático, diseñar el mismo. El mismo proyecto, debería también hablar sobre normativa y especificaciones que deben cumplir tanto los elementos de la planta como el lugar donde se debe situar.

### *5.2.4 Viabilidad económica de la implantación de este tipo de plantas en los diferentes Arsenales de los que dispone la Armada.*

Por último, otra vía de investigación, sería comprobar si realmente es viable y rentable implementar el proyecto en los arsenales de la Armada en función del gasto que se produce de aceite usado. Con el dinero que se ha ahorrado en el tratamiento de este residuo por parte de una empresa

externa y sabiendo que este gasto con el paso de los años no va sino a aumentar, se puede plantear el tiempo que se requeriría para la amortización de una planta como la de la Ilustración 2.7. Esta vía de investigación trataría más sobre un aspecto económico y de gestión que sobre el aspecto químico como el desarrollo de la destilación en sí.

## 6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. Jiménez, «Espero que podamos llegar a un acuerdo con Argentina sobre YPF,» *El País*, 18 Noviembre 2012.
- [2] B. Ánderson, «Barbarismos,» *CNN Expansión*, 20 Abril 2010.
- [3] «emol.Mundo,» 22 Septiembre 2012. [En línea]. Available: <http://www.emol.com/noticias/internacional/2012/09/22/561378/frases-del-presidente-venezolano-hugo-chavez.html>.
- [4] R. Nixon, «Impresiones Blogspot,» 28 Enero 2014. [En línea]. Available: <http://drrobert-impresiones.blogspot.com.es/2014/01/richard-nixon.html>.
- [5] J. Rifkin, «akifrases,» 13 Enero 2009. [En línea]. Available: <http://akifrases.com/frase/147399>.
- [6] «BBC News World,» 27 Octubre 2011. [En línea]. Available: <http://www.bbc.co.uk/news/world-15391515>.
- [7] B. Petroleum, «Statistical Reviw of World Energy,» 2013.
- [8] P. M. Monthly, «U.S. Energy Information Administration,» [En línea]. Available: <http://www.eia.gov/petroleum/marketing/monthly/?src=home-b3>.
- [9] Nuevos combustibles y tecnologías de propulsión, Fundación Instituto Tecnológico, 2006.
- [10] H. A. C. Su Shiung Lam, «A Review on Waste to Energy Processes Using,» *Energies*, 2012.
- [11] «American Chemical Society Office of Public Affairs,» de *From crankcase to gas tank: New microwave method converts used motor oil into fuel*, N.W. Washington, D.C. , 2011.
- [12] R. Y. A. D. Orhan Arpa, «Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolitic destilation,» *Elseiver*.
- [13] AENOR, «Petróleo crudo y productos petrolíferos. Determinación de la densidad. Método del tubo en U oscilante.,» 2008-03-06.

- [14] AENOR, «Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos o sólidos. Determinación de la densidad o de la densidad relativa. Métodos del picnómetro de tapón capilar y del picnómetro bicapilar graduado,» 2004.
- [15] AENOR, «Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de acidez,» 2003.
- [16] AENOR, «Productos petrolíferos. Cálculo del índice de cetano de los destilados medios por la ecuación de las cuatro variables,» 2007.
- [17] AENOR, «Productos petrolíferos. Determinación de las características de destilación a presión atmosférica,» 2000.
- [18] ASTM, «Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Visual Inspection Procedures),» 2014.
- [19] Labprocess, «Turbidímetro portátil TN-100,» [En línea]. Available: <http://www.labprocess.es/Turbidimetro-portatil-TN-100>.
- [20] AENOR, «Determinación del color ISO en productos petrolíferos,» 1978.
- [21] ASTM, «Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products,» 2012.
- [22] B. Et., «Color degradation of hidrocracked diesel fuel,» 1999.
- [23] ASTM, «Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers,» 2012.
- [24] ASTM, «Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)».
- [25] AENOR, «Productos petrolíferos. Determinación de los tipos de hidrocarburos aromáticos en destilados medios. Método por cromatografía líquida de alta eficacia con detección del índice de refracción,» 2007.
- [26] A. y. Boduszynski, «Speight,» 1994.
- [27] M. d. Economía, «Real Decreto 1700/2003, de 15 diciembre, por el que se fijan las especificaciones de las gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de boicarburentes,» 2003.
- [28] M. d. Economía, «Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, por el que se fijan las especificaciones de las gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de boicarburentes».
- [29] J. D. G. Mahecha, «Determinación de la cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos emitido por fuentes móviles».
- [30] AENOR, «Productos petrolíferos. Acción corrosiva sobre el cobre. Ensayo de la lámina de cobre,» 1998.
- [31] N. Española, «Productos petrolíferos. Acción corrosiva sobre el cobre UNE-EN ISO 2160:1999».
- [32] ASTM, «Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil,» 2014.
- [33] AENOR, «Productos petrolíferos. Determinación de la calidad de ignición de los

- combustibles diesel. Método del motor de cetano.,» 1998.
- [34] AENOR, «Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica,» 1994.
- [35] «Kambalaches,» 5 Julio 2012. [En línea]. Available: <https://kambalaches.wordpress.com/2012/07/15/medidor-electrico-conoce-tu-consumopotencia-y-ahorra-en-tu-factura-electrica/>.
- [36] F. o. S. a. T. Department of Engineering Science, «University Malaysia,» Malaysia.



## ANEXO I: CURVAS DE DESTILACIÓN DE LAS MUESTRAS

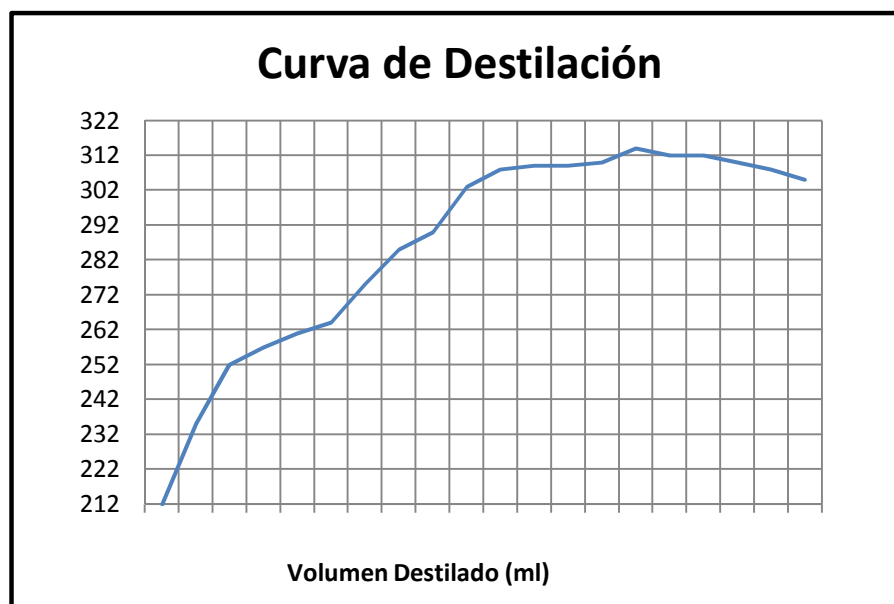


Ilustración 0-1 Curva de destilación de la muestra 3

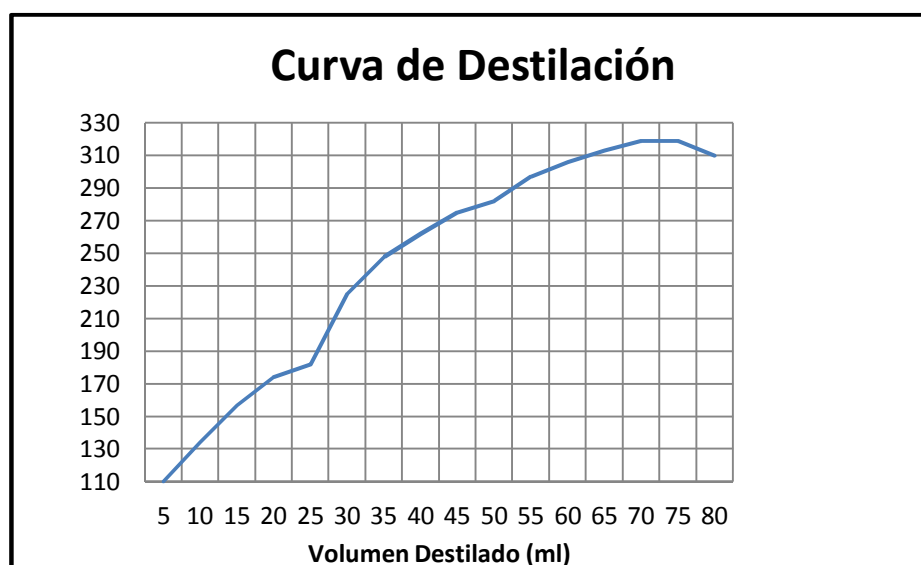
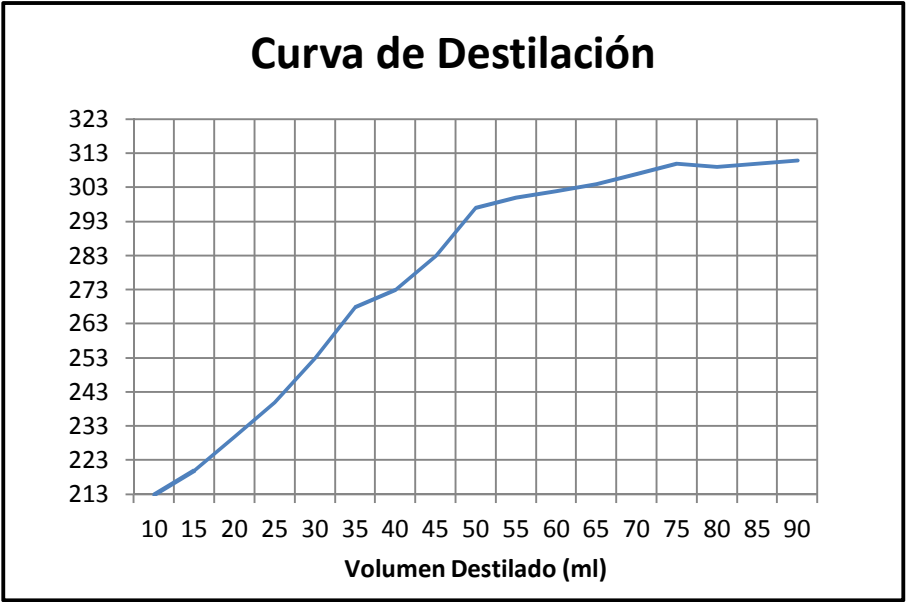
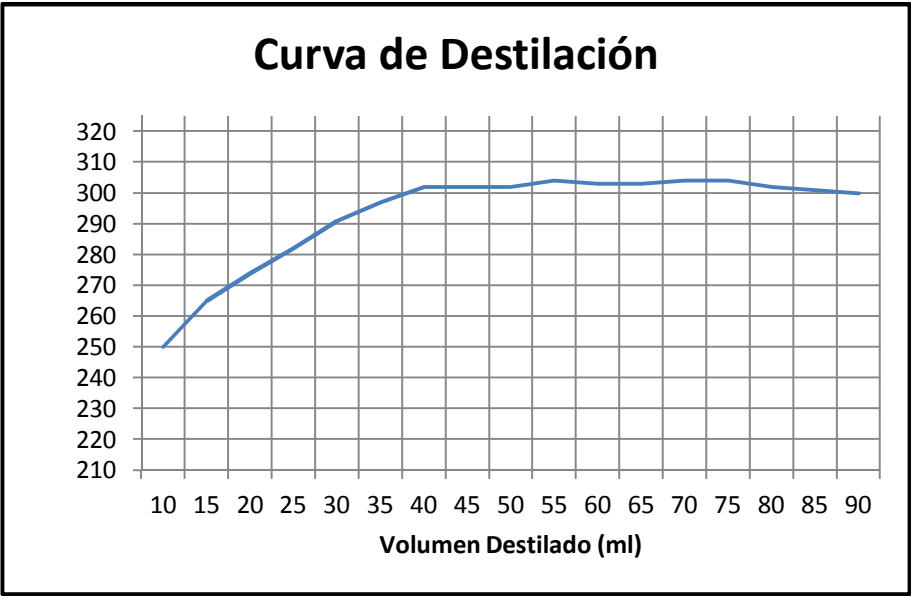


Ilustración 0-2 Curva de destilación de la muestra 3.1



**Ilustración 0-3** Curva de destilación de la muestra 4



**Ilustración 0-4** Curva de destilación de la muestra 5

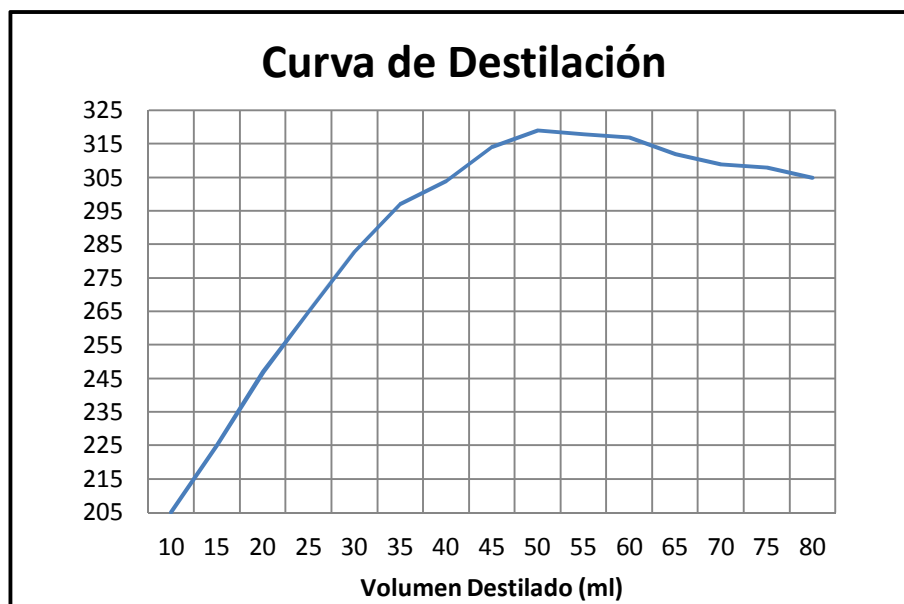


Ilustración 0-5 Curva de destilación de la muestra 5.1

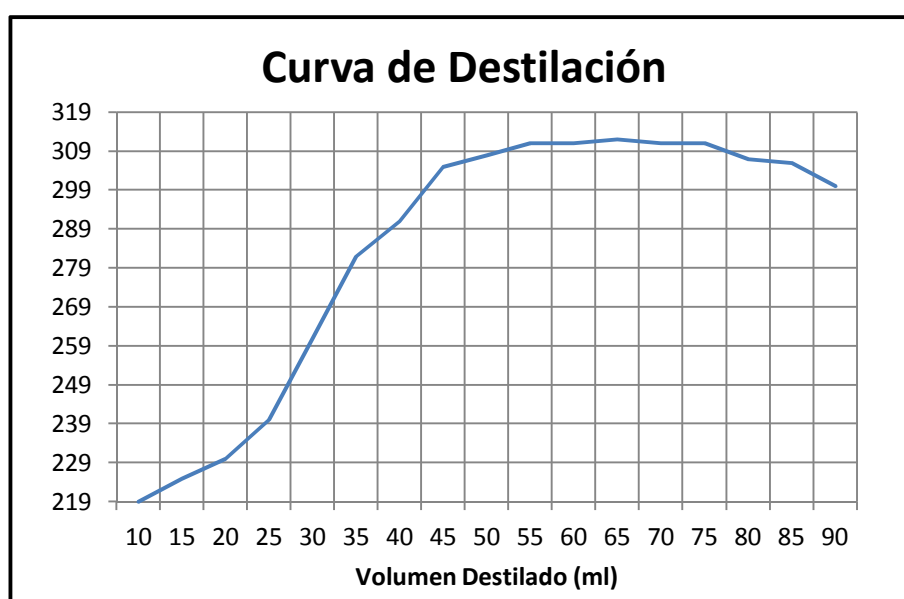


Ilustración 0-6 Curva de destilación de la muestra 6

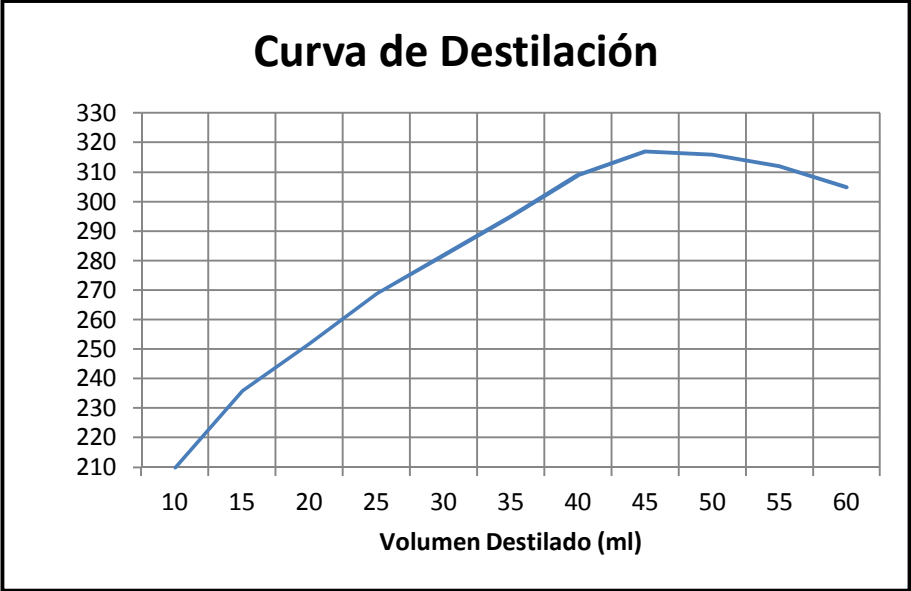


Ilustración 0.7 Curva de destilación de la muestra 6.1

## ANEXO II: PORCENTAJE DE HIDROCARBUROS Y CROMATOGRAMAS DE LAS MUESTRAS

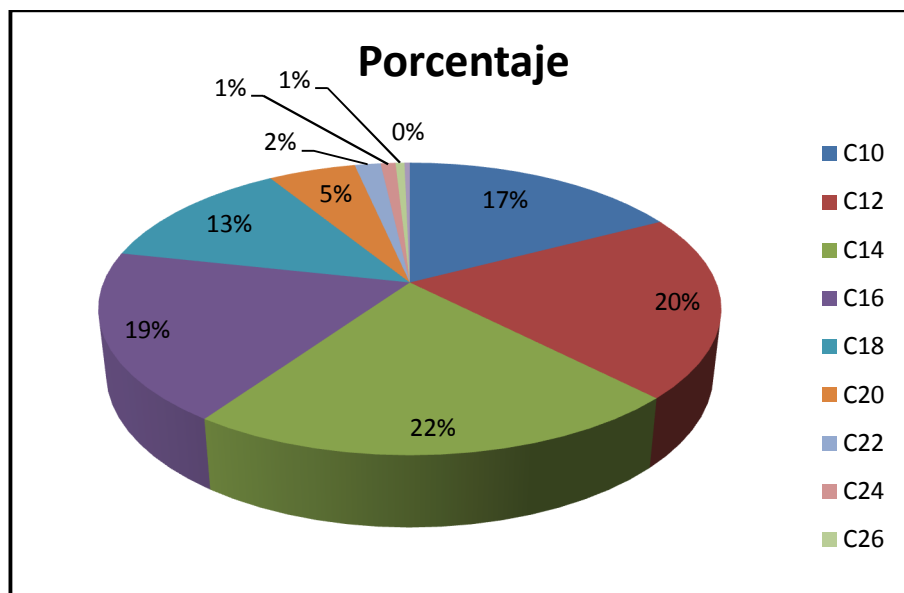


Ilustración 1.0-1 Cadenas de C de la muestra 3

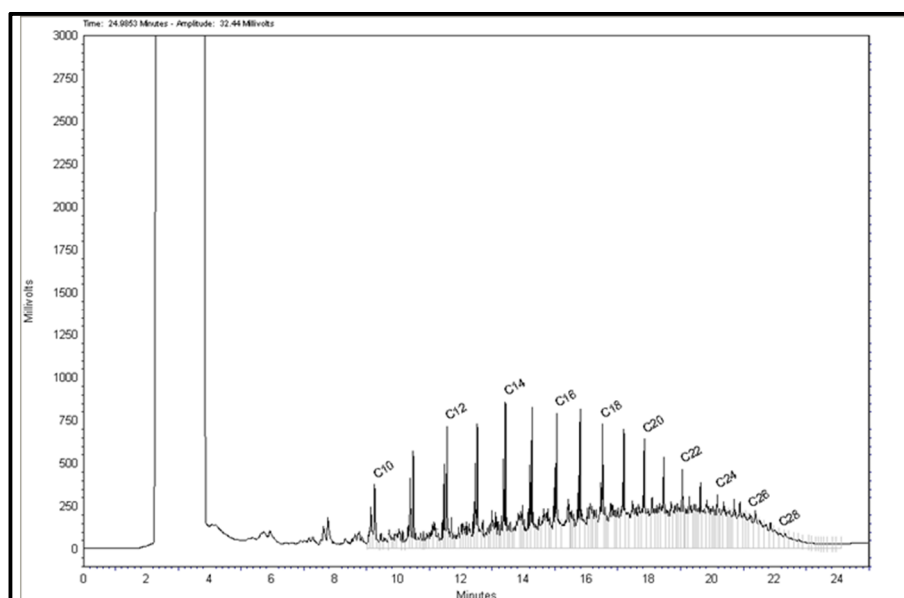
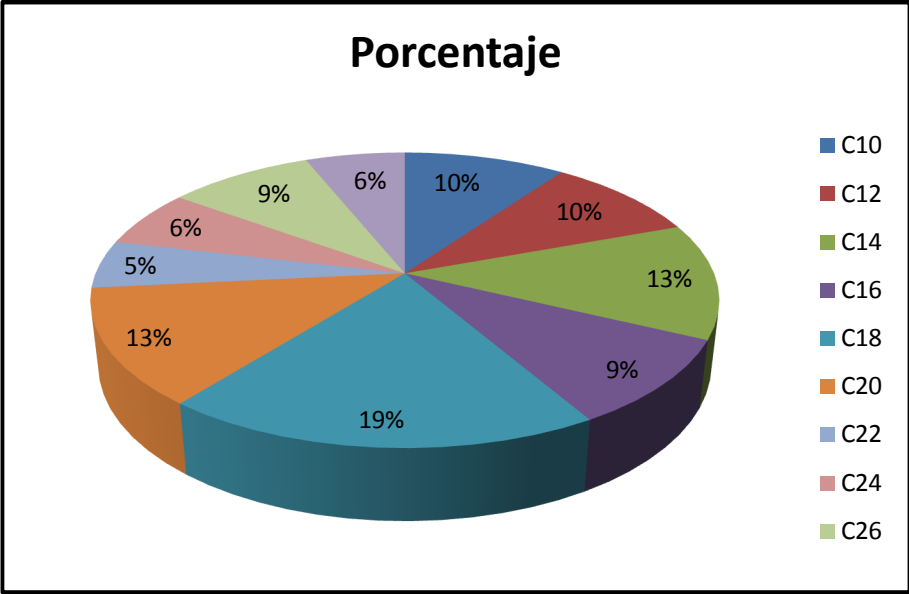
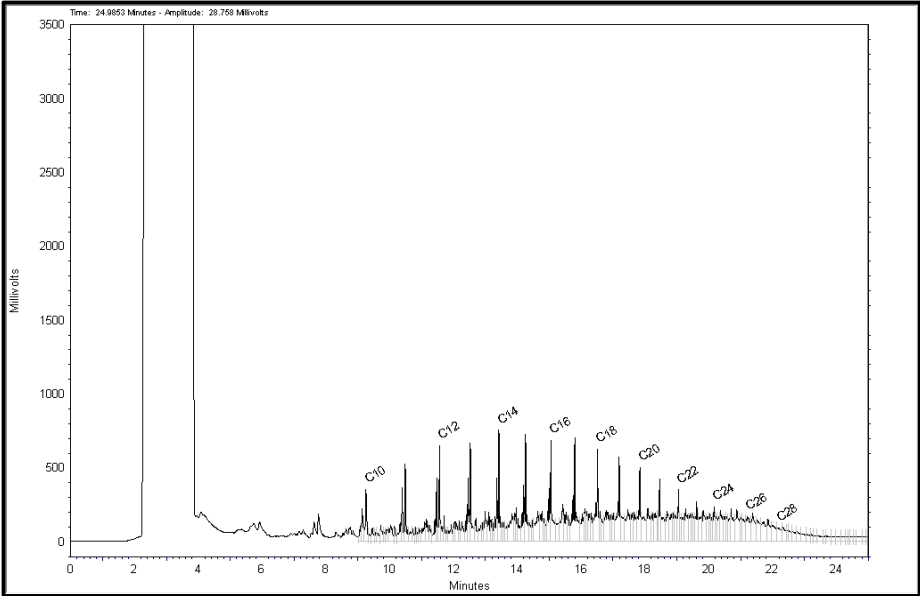


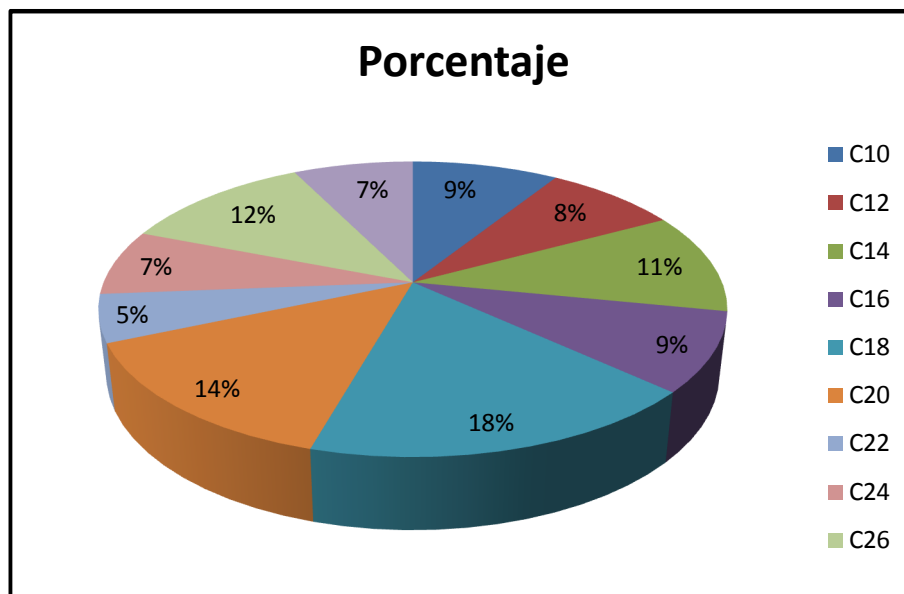
Ilustración 1.0-2 Cromatograma de la muestra 3



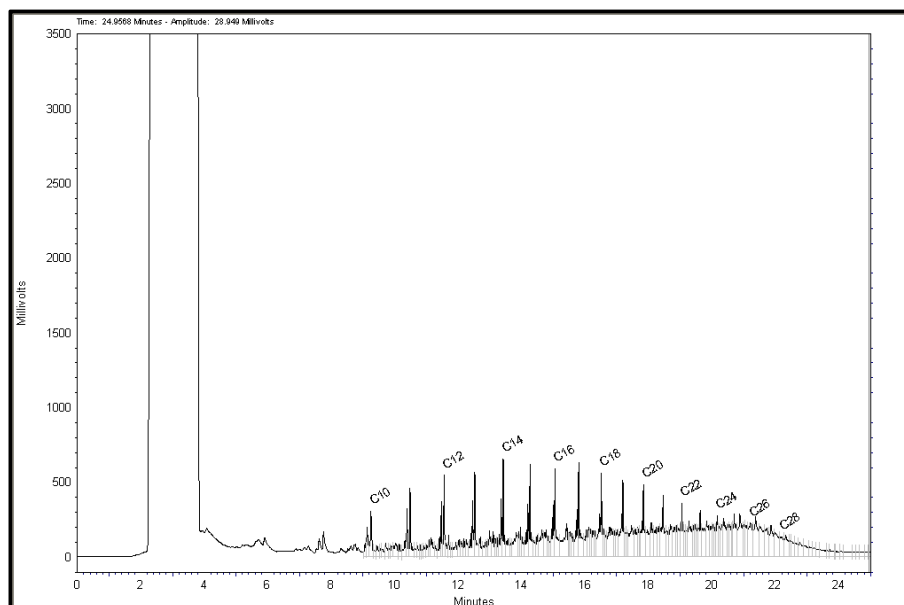
**Ilustración 1.0-3 Cadenas de C de la muestra 4**



**Ilustración 1.0-4 Cromatograma de la muestra 4**



**Ilustración 1.0-5 Cadenas de C de la muestra 5**



**Ilustración 1.0-6 Cromatograma de la muestra 5**