



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**BIODIESEL, UN COMBUSTIBLE
ALTERNATIVO PARA MEXICO**

**TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE ANTONIO GONZALEZ ZARAGOZA**



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JOSÉ JORGE NUÑEZ ALBA

VOCAL: VICTOR MANUEL LUNA PABELLO

SECRETARIO: IMELDA VELÁZQUEZ MONTES

1^{er} SUPLENTE: BALDOMERO PEREZ GABRIEL

2^{do} SUPLENTE: EUBERTO HUGO FLORES PUEBLA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: COORDINACIÓN DE
SERVICIOS DE INFORMACIÓN DIGITAL ANEXO DE LA
BIBLIOTECA 2^{do} NIVEL EDIFICIO A.**

ASESOR DEL TEMA:



M. en C. IMELDA VELÁZQUEZ MONTES

SUSTENTANTE:



JOSÉ ANTONIO GONZÁLEZ ZARAGOZA

DEDICATORIAS

A mis padres por su fe y esperanza como a sus sueños depositados en mí, para lograr ver sus anhelos hechos realidad, en la culminación de mi carrera profesional, gracias por todo su apoyo y confianza que me brindaron siempre.

A mis hermanos, por su apoyo que han hecho realidad la terminación de mi carrera. Sin ustedes la vida sería extremadamente aburrida y vacía.

A mis amigos, por todo su apoyo en el transcurso de mi carrera.

autoriza a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Jose Antonio Zaragoza
FECHA: 15-junio-2004
FIRMA: Aguz.

AGRADECIMIENTOS

A los profesores miembros del jurado

José Jorge Núñez Alba

Víctor Manuel Luna Pabello

Imelda Velázquez Montes

Baldomero Pérez Gabriel

Euberto Hugo Flores Puebla

A todos ellos gracias por sus amables y oportunas críticas, que contribuyeron enormemente a la elaboración de este trabajo.

En especial para mi Directora de Tesis, M. en C. Imelda Velázquez Montes; a quien orgullosamente le debo la esencia de este trabajo.



ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
III. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	4
• Marco Histórico	
• Importancia para México	
CAPÍTULO I: GRASAS Y ACEITES UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DEL BIODIESEL	
1.1. Constitución de las grasas.	10
1.1.2. Identificación de las materias grasas.	13
1.2. Aceite de girasol.	19
1.3. Aceite de soya.	
1.4. Aceite de canola.	20
1.5. Aceite de colaza.	
CAPÍTULO II: MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL BIODIESEL	
2.1. Dilución.	21
2.2. Microemulsion.	22
2.3. Pirolisis.	23
2.4. Transesterificación.	25
2.5. Formula Mike Pelly.	30
2.6. Reactores BIO para elaboración de Biodiesel.	39



CAPÍTULO III: CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS Y BENEFICIOS

AMBIENTALES DEL BIODIESEL

3.1. Parámetros para estandarizar el uso del Biodiesel.	41
3.2. Normas para el Biodiesel.	44
3.3. Beneficios ambientales.	47
3.4. Experiencias en el empleo del Biodiesel.	53
3.5. Pruebas realizadas por el Departamento de Ingeniería Rural del INTA en tractores John Deere 5410 y Valtra BH 180.	56
3.5.1. Normas de ensayo empleadas.	57
3.5.2. Caracterización de los combustibles empleados.	58

CAPÍTULO IV: PROSPECTIVAS DE LOS COMBUSTIBLES

EN MEXICO Y PROPUESTA ECONÓMICA EN LA IMPLANTACIÓN

DE UNA PLANTA PRODUCTORA DE BIODIESEL.

4.1.- Mercado nacional de petrolíferos 1993-2001.	63
4.1.1- Demanda nacional de petrolíferos, 1993-2001.	68
4.2.- Prospectiva de Oferta – Demanda de petrolíferos, 2001-2010.	73
4.3.- Producción de aceite vegetal en México.	78
4.4.- Propuesta económica en la implantación de una planta productora de biodiesel	81
4.5.- Protocolo de Kioto y los Biocombustibles.	83

CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES 87

BIBLIOGRAFÍA 93

ANEXO A: Abreviaturas y Siglas

ANEXO B: Normas ASTM: PS 121-99, D 6584-00 y D 6751-03

ANEXO C: Producción de aceites y grasas comestibles en México, NOM-044, 045, 085, 137



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ácidos grasos más importantes.	11
Tabla 2. Composición de ácidos grasos de algunas grasas.	12
Tabla 3. Ácidos grasos brutos y ácidos grasos destilados, composiciones típicas, rendimientos.	18
Tabla 4. Especificaciones técnicas de los reactores BIO200 y BIO400.	40
Tabla 5. Propiedades del Diesel en comparación con el Biodiesel.	44
Tabla 6. Comparación de normas para el Biodiesel.	46
Tabla 7. Propiedades del combustible utilizado por el Southwest Research Institute.	49
Tabla 8. Reducción de emisiones contaminantes.	51
Tabla 9. Información técnica de los motores.	57
Tabla 10. Propiedades Físico – Químicas.	58
Tabla 11. Índices dinámicos del tractor John Deere 5410.	60
Tabla 12. Inversiones en PEMEX Refinación, 1994-2002.	64
Tabla 13. Infraestructura de distribución y comercialización de PEMEX Refinación, 2001.	65
Tabla 14. Evolución de la oferta de petrolíferos, 1993-2001.	66
Tabla 15. Producción de principales petrolíferos por refinería, 2001.	67
Tabla 16. Composición de la producción de principales petrolíferos.	67
Tabla 17. Ventas internas de gasolina por tipo, 1993-2001.	70
Tabla 18. Ventas internas de gasolina por región, 1993-2001.	70
Tabla 19. Ventas internas de diesel por sector, 1993-2001.	72
Tabla 20. Ventas internas de diesel del sector transporte por región, 1993-2001.	73
Tabla 21. Evolución del precio de los combustibles 1998-2000.	73
Tabla 22. Ventas internas de gasolinas por región, 2001-2010.	75
Tabla 23. Balance nacional de gasolinas, 2001-2010.	76



Tabla 24. comparación de los métodos de obtención del Biodiesel	88
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Planta piloto BioOil.	24
Figura 2. Reacción de Transesterificación.	25
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de producción del Biodiesel.	27
Figura 4. Proceso continuo para producir Biodiesel.	28
Figura 5. Sistema de separación (glicerina/esteres).	31
Figura 6. Reactor casero, producción de Biodiesel.	32
Figura 7. Sistema de calentamiento.	32
Figura 8. Sistema de lavado del combustible.	33
Figura 9. Escala para medir la sosa y los productos químicos usados para la valoración.	35
Figura 10. Ejemplo de aceite usado que va a ser valorado.	35
Figura 11. Color del líquido valorado cuando tiene el pH correcto.	36
Figura 12. Pesando la cantidad correcta de sosa.	36
Figura 13. Quemador bajo la vasija de transesterificación.	36
Figura 14. Vista del mezclador de metóxido sódico.	37
Figura 15. Vista del mezclador de metóxido sódico vaciándose en la vasija de transesterificación.	37
Figura 16. Decantación de la glicerina / esterres.	37
Figura 17. Bomba del combustible y filtros.	38
Figura 18. Vista general del proceso.	38
Figura 19. El producto finalizado.	38
Figura 20. Reactor BIO200.	40
Figura 21. Característica de potencia del tractor John Deere 5410.	61
Figura 22. Característica respecto al Par motor del tractor John Deere 5410.	61



Figura 23. Características de consumo específico del tractor John Deere 5410.	62
Figura 24. Características de consumo Horario del tractor John Deere 5410.	62
Figura 25. Mapa de Infraestructura logística de PEMEX Refinación, 2001.	65
Figura 26. Mapa de Organización regional del consumo.	68
Figura 27. Gráfica de Porcentaje de la demanda de petrolíferos que se abastece con importaciones.	69
Figura 28. Gráfica de Distribución del parque vehicular vs. Demanda de gasolinas por región, 2001.	70
Figura 29. Gráfica de Saldo del comercio exterior de diesel, 1993-2001.	71
Figura 30. Gráfica de Distribución regional de la demanda nacional de diesel, 2001.	72
Figura 31. Gráfica de Evolución de la oferta y demanda nacional de gasolinas, 2001-2010.	75
Figura 32. Gráfica de Saldo del comercio exterior de gasolinas, 2001-2010.	77
Figura 33. Gráfica de Saldo del comercio exterior de diesel, 2000-2010.	78
Figura 34. Producción de aceites y grasas vegetales comestibles en México, Promedio 1999-2001.	79



INTRODUCCIÓN

El presente trabajo pretende analizar los procesos de producción del Biodiesel, novedoso combustible alternativo proveniente de procesos mediante transesterificación de aceites vegetales, grasas de cocción reciclada, y grasa animal; este combustible es usado en los motores de ignición por compresión, analizando a la vez su impacto sobre los humos de combustión y elaborando un compendio de sus ventajas y desventajas.

Si bien existe una gran cantidad de información publicada sobre el tema, se trata de realizar una compilación que permita conocer en detalle la naturaleza, producción, perspectivas, limitaciones y ventajas de éste combustible. Así, se pretende dar al lector una introducción al tema, para difundir el desarrollo y uso del Biodiesel y promover la búsqueda de una solución que permita su implementación definitiva en el mercado local, entre otros aspectos.

En el capítulo 1 se describen las materias primas para la obtención del Biodiesel, son aquellas que contienen un alto grado de aceite, estas son las plantas oleaginosas.

En el capítulo 2 se analizan los procesos de obtención del Biodiesel (Dilución, Pirolisis, Microemulsión y Transesterificación).

En el capítulo 3 se detallan las características técnicas y ambientales del Biodiesel así como pruebas realizadas en motores de tractores, empleando como combustible al Biodiesel en forma pura B100.

En el capítulo 4 se presenta la justificación económica de instalación de una planta productora de Biodiesel a partir del aceite de soya, de acuerdo a las perspectivas de los combustibles en México, indicando así la propuesta de elaboración y uso de este combustible alternativo para México.



La dependencia de combustibles fósiles no renovables como fuente primaria de energía en México ha contribuido a la contaminación del aire, a la lluvia ácida, al calentamiento por el efecto de invernadero y otros impactos negativos. Aunque estos contaminantes representen una amenaza para la salud incluso es poco probable que se abandone el uso de los combustibles fósiles en el corto y mediano plazo: lo que se puede esperar es un mejoramiento en la eficiencia de la energía mientras se lleva a cabo una transición a sistemas de energía ambientalmente seguros en el largo plazo.

Es por esto que en los próximos años el sector industrial, y en particular el petrolero, estará sujeto a una normatividad ambiental cada vez más estricta, por el aumento en el procesamiento de petróleo pesado (rico en azufre), y por la reducción de las reservas probadas. Para hacer frente a estos factores, es necesario desarrollar combustibles alternativos de bajo costo y teniendo en cuenta la creciente demanda mundial referida a la protección del medio ambiente, haciendo énfasis entre otros en la reducción de la emisión a la atmósfera de gases contaminantes.

La búsqueda de nuevas fuentes de energía ha conducido a la producción de Etanol, Biodiesel y Metano, a partir de fuentes renovables como son los desechos y/o productos agrícolas.

El presente trabajo busca principalmente reflejar en el contexto mexicano la factibilidad de desarrollar nuevas vías de combustibles alternos mediante la producción y uso del Biodiesel, de esta manera sería posible contribuir a mejorar el medioambiente, así como fortalecer el futuro desarrollo económico.

Además, se ha estudiado la relación que debe existir entre la viabilidad técnica y la económica teniendo esta última como factor primordial para poder llevarse a cabo a escala industrial, beneficiando tanto al sector público como al privado, como se describe en el capítulo 4.



OBJETIVO GENERAL

Con el presente trabajo, se pretende: Presentar al Biodiesel como una propuesta factible para la producción de combustible alternativo para el México de hoy.

Para lograr este objetivo general, se presentan los siguientes objetivos particulares:

1. Analizar las perspectivas de combustibles en México, y las posibilidades que representa la introducción del Biodiesel como fuente alterna de energía.
2. Analizar los diferentes procesos para producir Biodiesel y evaluar sus beneficios técnicos y limitaciones.
3. Investigar bibliográficamente las propiedades y características del Biodiesel para su uso en un motor de combustión interna.
4. Plantear y establecer la importancia sobre la investigación y aplicación de fuentes alternas de energía a partir de productos agrícolas.
5. Plantear una justificación económica para la instalación de una planta productora de Biodiesel en México.



ANTECEDENTES

Marco Histórico

Biodiesel es un combustible diesel alternativo, producido a partir de materias biológicas renovables como los aceites vegetales, grasas de cocción reciclada, y la grasa animal (triglicéridos), que se pueden usar en los motores diesel. Químicamente: ésteres de alquilo, de metilo y de etilo. Se encuentra registrado como combustible y como aditivo[001] para combustibles en la Agencia de Protección del Medio Ambiente (Environment Protection Agency - EPA - EEUU).

Puede usarse como combustible puro al 100 % (B100), como una base de mezcla para el diesel de petróleo (B20), o en una proporción baja como aditivo del 1 al 5 %. De esta forma el Biodiesel se complementa, no compite con el petróleo [077].

El concepto de usar aceite vegetal como un combustible, particularmente para su utilización en motores diesel, se conoce desde los primeros años del siglo XX. Sólo con citar la experiencia del creador del motor de encendido por compresión, o motor diesel, el propio Rudolf Diesel, quien utilizó como combustible para este motor el aceite extraído del cacahuete [002] y carbón pulverizado [003, 004 y 005] el cual corrió por primera vez en 1895, indica, que las raíces de este asunto se remontan un centenar de años atrás. Durante estos cien años, y fundamentalmente, en la segunda mitad del siglo veinte, sucedieron un sin fin de investigaciones y experiencias, las que llevaron como estandarte la frase “**el aceite de cocina será el combustible del futuro**”, a la cual se le ha otorgado un significativo impulso en estos últimos años.

La sustitución de los combustibles denominados fósiles o tradicionales [006], derivados del petróleo, por otros, de origen vegetal, cobran una gran importancia en nuestros días por varias razones fundamentales, como el hecho de provenir de una fuente renovable y ser un instrumento de lucha contra el deterioro medioambiental, debido a los beneficios ambientales



que presenta el Biodiesel, como se indica en el capítulo 3, además de ser un factor de desarrollo de la agricultura e industrias derivadas, y otros beneficios que serán desarrollados con posterioridad [007] [008] [009].

La crisis del petróleo en los fines de la década del 70 y comienzos del 80, acompañados de la incertidumbre reinante sobre lo que podía acontecer con los recursos no renovables, especialmente sobre los derivados del petróleo, generó la idea de los biocombustibles. Estos combustibles han pasado de ser experimentales, y forman parte del rubro de los combustibles habituales [010].

En la unión europea actualmente el sector del transporte depende en un 98% de los derivados del petróleo, recurso que se estima se agotará en 50 años. Se calcula que en el año 2005, el parque móvil habrá crecido un 25%. Por esto la unión europea pretende que en el citado año el consumo de Biodiesel sea del 5% del consumo total de combustible [011].

De hecho, esto ya es una realidad en algunos países; Francia es el mayor productor de Biodiesel en la actualidad basado en el aceite de colza mezclado con diesel. En relación a esto la firma Peugeot, ha presentado un automóvil que funciona con diesel de colza puro, se trata del modelo 206 HDI COLZA [012].

En Alemania, las severas leyes de protección ambiental, exigen que las máquinas agrícolas usen sólo combustibles y lubricantes biodegradables. Por otra parte en varias ciudades alemanas el transporte público emplea biomezclas. Finalmente, siguiendo con las ciudades más importantes, en España, el transporte público de varias ciudades utiliza el Biodiesel, como por ejemplo Valladolid o Zaragoza, donde sus biobuses recorren las calles impulsados con una mezcla de éter metílico de girasol y gas oil. Además, se han concretado un sinnúmero de acuerdos entre las cooperativas y Repsol, para la fabricación de las mezclas [013].



En Norteamérica se usa ampliamente la mezcla 80% diesel, 20% Biodiesel de soya. Actualmente se están produciendo alrededor de 130 millones de litros de Biodiesel, el cual es aplicado en autobuses, automóviles gubernamentales, en la marina, flotas pesqueras, embarcaciones turísticas, tránsito en aeropuertos, parques nacionales, etc. Existen empresas comercializadoras de biocombustibles y derivados, provenientes del aceite de soya, tal es el caso de WEST CENTRAL SOY, que produce una gama de productos como, aceite hidráulico, grasa, esteres, aditivos denominado el poder de la soya (SOY POWER) [014] [015].

En tanto al Cono Sur, las acciones están siendo desarrolladas por Brasil y Argentina, se encuentran en proceso de investigación y se pretende que en los próximos 5 años, el Biodiesel ocupe un lugar en el consumo total de combustibles en estos países [016].

La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al Biodiesel como “el éster monoalquilico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, por ejemplo aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en los motores de ignición por compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción”[017]. Esta definición incluye otros esteres de monoalcoholes, además de los ésteres metílicos y etílicos, como los ésteres isopropílicos y butílicos, sin embargo los ésteres de metanol y etanol, son los más comunes. Es el único combustible alternativo en cumplir con los requisitos de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), bajo la sección 211(b) del “Clean Air Act”

Biodiesel es el único combustible alternativo que funciona en cualquier motor diesel convencional [018], sin ser necesaria ninguna modificación. Puede almacenarse en cualquier lugar donde el petrodiesel se guarda, excepto en tanques de concreto; en elevados niveles de mezcla, produce el deterioro de materiales de goma y poliuretano.



El combustible debe ser almacenado en un ambiente limpio, seco y oscuro. Por otra parte no requiere mayores cambios en las estaciones expendedoras.

Puede usarse puro o mezclarse en cualquier proporción con el diesel de petróleo. **La mezcla más común es de 20% de Biodiesel con 80% de diesel de petróleo, denominada “B20”.**

El ciclo biológico en la producción y uso de Biodiesel reduce aproximadamente en 80% las emisiones de anhídrido carbónico, y casi 100% las de dióxido de azufre. La combustión disminuye en 90% la cantidad de hidrocarburos totales no quemados, y entre 75-90% en los hidrocarburos aromáticos. Además, proporciona significativas reducciones en la emanación de partículas y de monóxido de carbono. Según el tipo de motor, puede producir un decremento en emisión de óxidos nitrosos [019].

Contiene 11% de oxígeno en peso y no tiene azufre. El Biodiesel puede extender la vida útil de los motores porque posee mejores cualidades lubricantes que el combustible tradicional [022] [023], mientras que el consumo, encendido, rendimiento, y torque del motor se mantienen prácticamente en sus valores normales.

Es seguro de manipular y transportar. Es biodegradable, varias veces menos tóxico que la sal de mesa, y tiene un punto de inflamación de aproximadamente 150° C, mientras que el petrodiesel alcanza los 50° C [020].

Puede hacerse a partir de cultivos que abundan en nuestro país, como lo es la soya.

Ya ha sido probado satisfactoriamente en más de 15 millones de kilómetros en EE.UU. y por más de 20 años en Europa [021].



JUSTIFICACIÓN

Actualmente, México vive problemas del tipo económico, social y ambiental, originados por diversos factores internos y externos, que muestran la necesidad de encontrar y desarrollar tecnologías de bajo costo, mediante el uso adecuado de los recursos locales. México es un país en vías de desarrollo, por lo que la atención de nuestro país esta enfocada hacia dos cuestiones que son: energéticos y alimentos, por considerarse factores esenciales para afirmar la continuidad del desarrollo económico, social y ambiental [035].

Aparte de la problemática antes mencionada, también se extraen los factores, dentro del sector energético, que hace más urgente la acción concreta de establecer la producción y usos de combustibles alternativos tal es el caso del Biodiesel.

Con la producción y utilización del Biodiesel se podrá contribuir, a resolver parte de los problemas que aquejan a nuestro país y específicamente a reducir la dependencia que hay sobre el consumo de hidrocarburos, trayendo como ventajas, saneamiento ambiental, preservación del medio rural, higiene, salud, reducción de las emisiones contaminantes, disminución del efecto invernadero, niveles de ingresos y empleo en el medio rural, utilización de los excedentes de producción agrícola y utilización de residuos orgánicos. En tanto a los sectores socio económicos beneficiados:

- **Agrícola:** Siembra y recogida.
- **Industrias Aceiteras:** Producción de aceite.
- **Ganadero e Industrias de Producción de Grasas Animales:** Producción de grasa animal.
- **Restaurante:** Salida a la producción de residuos compuestos por aceites y grasas.
- **Industria Química:** Transesterificación.
- **Empresas Petroleras:** Mezclado con gasóleo y distribución del Biodiesel.
- **Cooperativas Agrícolas:** Uso de Biodiesel en tractores y maquinaria agrícola.
- **Administraciones Locales y Autónomas:** Flotas de autobuses, taxis, calefacciones, etc.



Importancia para México

La importancia de los recursos energéticos en la actualidad refleja, una fuerte participación dentro de las actividades económicas, políticas, sociales y ambientales para México.

El Plan Nacional de Desarrollo 2001-2006 ha marcado como estrategia para el sector energético garantizar una oferta suficiente y oportuna de energía, que apoye de manera sostenida al crecimiento económico del país. El desarrollo de la infraestructura energética nacional es uno de los principales objetivos de la presente administración y requisito indispensable para participar de los beneficios y oportunidades que ofrecen los mercados internacionales. Por lo anterior, es necesario explorar nuevas posibilidades de inversión pública y privada, sin perder de vista que el gasto en infraestructura debe responder a criterios de beneficio social y de eficiencia en la asignación de recursos[024].

Ante esta situación, es necesario implementar combustibles alternativos como el Biodiesel proveniente del procesamiento de los cultivos oleaginosos como el de soya, girasol, olivo entre otros, la posible demanda futura de su utilización establecería la creación de un nuevo mercado de enorme potencial de crecimiento, dando una salida alternativa a los productores de la producción primaria, que podrían verse beneficiados con una demanda adicional fortalecedora de los precios bajos que los mercados actuales ofrecen a los productos. Fortaleciendo al campo mexicano que representa el sector más vulnerable dentro de la modernización del país, dando una posibilidad al agro de sumar un nuevo rol, aparte de ser el proveedor de alimentos a la población y el sostén de la balanza comercial, tendrá la posibilidad de contribuir a mejorar el aire, al ser la futura fuente de insumos para la producción de combustibles ecológicos provenientes de recursos renovables, cumpliendo así mismo con la protección del medio ambiente.

CAPÍTULO I

GRASAS Y ACEITES UTILIZADOS
PARA LA OBTENCIÓN DEL BIODIESEL



GRASAS Y ACEITES UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DEL BIODIESEL

Las materias primas para la obtención del Biodiesel son aquellas que contienen un alto grado de aceite, estas son las plantas oleaginosas debido al contenido de glicéridos necesarios para la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos, es importante indicar y conocer la constitución de las grasas.

1.1. Constitución de las grasas.

El término grasa se define como nombre genérico de sustancias orgánicas, muy abundantes en los tejidos de plantas y animales, formados por la combinación de ácidos grasos y glicerina.

Los ácidos grasos se definen como sustancias ternarias de carácter ácido, cuya molécula la forman dos átomos de oxígeno y doble número de átomos de hidrógeno carbono.

Junto a los glicéridos, las grasas contienen pequeñas cantidades de vitaminas, fosfátidos (lecitinas), esteroides (colesterol o fitosterol), colorantes (carotenos, clorofilas, xantofilas), hidrocarburos y agua [036].

Aparte de las diferencias en estos componentes menores, la diversidad principal entre grasas distintas está determinada:

a) *Por la naturaleza de los ácidos grasos unidos a la glicerina y por la proporción en que se encuentren.* La diferencia entre los ácidos grasos se muestra en la tabla 1.



Tabla 1. Ácidos grasos más importantes.

Número de C	Nombre del ácido		Fórmula del ácido insaturado
	Saturado	Insaturado	
4	Butírico	-	
6	Caprónico	-	
8	Caprílico	-	
10	Caprínico	Caproleico	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
12	Láurico	Laurénico	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
14	Mirístico	Miristoleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
16	Palmítico	Palmitoleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
18	Estearico	Oleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
18	-	Linoleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
18	-	Linoléico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
18	-	Elaosteárico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
20	Aráquico	Araquidónico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
22	Behénico	Erúxico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$
22	Chupanodónico		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
24	Lignocérico	-	
26	Cerótico	-	

Fuente: Las grasas como materia prima Ainhoa Mirasolain Oharriz, 1999.

Clasificación de acuerdo a su naturaleza:

- El número de átomos de carbono: los típicos van desde el C₁₂ (láurico) al C₁₈ (esteárico). Es de recordar que por su origen biológico, los ácidos grasos naturales son siempre de número de átomos de carbono par.
- La presencia de uno o más dobles enlaces en la molécula da lugar a la división de ácidos *saturados* (“sebos” o “mantecas” a temperatura ordinaria, como son el sebo de buey ó la manteca de cacao) y *no saturados* (grasas líquidas a la temperatura ordinaria como es el caso de los “aceites”).
- La presencia de algún grupo polar en la cadena grasa, como el OH en el ácido ricinoleico, principal componente del aceite de ricino y del de pepita de uva.
- Las isomerías de situación del doble enlace y las de tipo cis-trans como la que se da en el ácido oléico.

b) *Por el grado de esterificación:*

- La glicerina puede estar mono, bi o triesterificada por los ácidos grasos, aunque lo más frecuente es la triesterificación, que es el grado máximo de esterificación. Por su parte, los di- y triglicéridos pueden ser holo- o heteroglicéridos, según sean iguales o distintos, respectivamente, los radicales ácidos unidos a una misma molécula de glicerina. Las grasas naturales están constituidas principalmente por heteroglicéridos. [037]

Los ácidos grasos más frecuentes son el palmítico, esteárico, oléico y linoléico [036]. En los aceites de peces abundan los muy insaturados. Los sebos animales son ricos en palmítico y esteárico. En la siguiente tabla se muestran las composiciones en ácidos grasos de algunas grasas.

Tabla 2. Composición de ácidos grasos de algunas grasas.

Ácido	Vegetales			Animales
	Aceite de oliva (no secante)	Aceite de soja (semisecante)	Aceite de linaza (secante)	Grasa de cerdo
Mirístico	<1,2	<0,3	-	<1
Palmítico	7-15	2-11	4-7	26-32
Esteárico	1-3,5	2-6	2-8	12-16
Aráquico	<0,3	<1	<1	-
Lignocérico	-	-	<0,5	-
Miristoleico	-	<0,1	-	<0,3
Palmitoleico	-	<0,4	-	2-5
Oleico	70-86	17-57	12-38	41-51
Linoleico	4-15	28-57	4-27	3-14
Linolénico	-	2-10	25-65	<0,1
Araquidónico	-	-	-	0,5-3

Fuente: Las grasas como materia prima Ainhoa Mirasolain Oharriz, 1999.



1.1.2. IDENTIFICACIÓN DE LAS MATERIAS GRASAS.

Hay numerosas pruebas de laboratorio para la identificación de estos productos con fines técnicos y comerciales, según normas. Entre estas pruebas están:

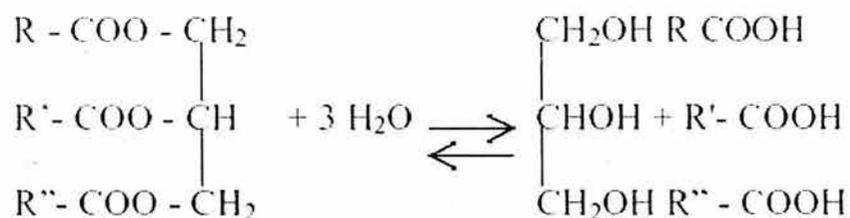
- *El índice de saponificación*, que indica los miligramos de potasa consumidos por gramo de materia grasa. Es una sencilla volumetría que da idea de la proporción de glicéridos en el total. La saponificación se hace con exceso de KOH alcohólica, cuya fracción no fijada se valora con HCl y fenolftaleína [038].
- *El índice de acidez* es muy parecido al anterior, pero la operación se practica en frío de manera que el álcali reactivo sólo reaccione con los ácidos libres.
- *El índice de yodo* indica la proporción de dobles enlaces en los radicales ácidos constituyentes de la grasa, y se mide por los miligramos de yodo que fijan por adición en 100 mg de grasa. Se practica provocando la adición del yodo con exceso de reactivo y valorando volumétricamente el yodo no fijado. Se considera que un índice de yodo inferior a 100 es propio de grasas no secantes; superior a 170, de aceites secantes, y entre uno y otro están los aceites semisecantes.
- Otros índices de interés son: el de hidroxilo, que mide la presencia de grupos OH; el de dienos, que informa sobre la existencia de dobles enlaces conjugados; y el de los ácidos volátiles.
- La identificación de los ácidos grasos constituyentes se practica hoy con cierta facilidad mediante cromatografía de gases. Otros procedimientos de separación de ácidos grasos son la cristalización fraccionada y la rectificación de los ésteres metílicos. Por destilación molecular también se han conseguido separaciones de ácidos no saturados y saturados de



igual número de átomos de carbono, y de unos y otros de diferente número de átomos de carbono.

Obtención de glicerina y ácidos grasos.

La reacción general de desdoblamiento es la hidrólisis:



por operar con exceso de agua resulta prácticamente como monomolecular. El producto de la reacción es una capa acuosa que lleva en disolución la *glicerina* y otra aceitosa que obtiene los *ácidos grasos* [039].

La dificultad de la reacción está en la inmiscibilidad del agua y la grasa a desdoblar. Todo lo que contribuya al más íntimo contacto de los reactantes favorecerá a la reacción: agitación, temperatura, presión y catalizadores que provoquen acciones superficiales tendentes a que el agua moje la grasa. Esto explica las diversas variantes o direcciones de trabajo que existen para el desdoblamiento de *las* grasas.

El grado de desdoblamiento alcanzado se mide por el cociente entre el índice de acidez y el índice de saponificación del producto de la reacción.

Los productos de desdoblamiento son: aguas glicerinosas, de las que se obtiene la glicerina concentrándola por evaporación-destilación, y ácidos grasos (o jabón) que se destinan a la fabricación de jabón o se separan para su empleo en variadas aplicaciones. La separación de los distintos ácidos grasos constituyentes de una grasa se realiza: *a)* por enfriamiento,



para que cristalicen los de carácter saturado, y subsiguiente filtración; *b*) por destilación-rectificación, a presión reducidas, y *c*) por destilación molecular [039][040].

Hay cuatro direcciones de trabajo para el desdoblamiento de las grasas con fines industriales:

- Sin presión, forzando la hidrólisis con ácido y catalizador (método de Twitchell).
- Con presiones medias y activando la hidrólisis por adición de cal (precatizador).
- Por hidrólisis a alta presión y sin catalizador.
- Desdoblamientos con producción de jabón (saponificación).

I _Método Twitchell (método ácido).

Características: El método ácido fuerza la hidrólisis con adiciones <1 % H₂SO₄. El método Twitchell es barato de instalar, pero consume mucho vapor, es lento y no siempre da productos de la pureza deseable, por los restos del reactivo que les acompaña.

Consiste en: Se opera a ebullición por inyección de vapor, sin presión, en grandes cubas abiertas. Para favorecer el contacto se añade también a la dispersión agua/ grasa pequeñas cantidades de un "reactivo" emulgente.

Se alcanza un desdoblamiento del 85 % después de varias horas de cocción. Se dejan separar las capas acuosas y grasa, se retira la capa acuosa purgando la cuba por su parte inferior y se conducen las aguas glicerinosas al taller de evaporadores para extraer la glicerina. La grasa que queda en la cuba se mezcla con más agua y se hierve otras tantas horas, hasta alcanzar un 95 % de desdoblamiento.

Separadas con aguas como antes, estas segundas se guardan para incorporarlas a la operación del desdoblamiento y no perder la poca glicerina que llevan, y los ácidos grasos



se lavan en la cuba, a ebullición, para eliminar la acidez, y, dependiendo del uso que se les quiera dar, se envían al taller de destilación y separación.

2_ Método alcalino.

Características: Este método es más caro de instalación que el Twitchell, pero ahorra mucho vapor y tiempo, y da productos más puros. Tiende a emplearse en combinación con el Twitchell: la capa grasa resultante de la primera ebullición Twitchell se destila para separar y recuperar la mayor parte de los ácidos grasos que contiene, y el residuo de la destilación se trata en autoclave para completar el desdoblamiento.

Consiste en: A la mezcla grasa y agua se le añade un 2% de cal u óxido de cinc y se trata a 170°C en un autoclave con inyección de vapor vivo, para agitar. La cal o el cinc se atacan por las primeras cantidades de ácidos grasos producidas y forman jabones que actúan como "reactivo" emulgente. Los productos se separan en centrífuga y los ácidos grasos se liberan del jabón cálcico que retienen lavándolos con agua sulfúrica.

3_ Métodos de alta presión.

Características: Idóneos para grandes producciones. Son continuos. No emplean catalizador, por lo que la pureza de los productos es mejor, y menos laborioso el acabado de calidad. Entre ellos destacan: el procedimiento de Emery-Colgate y el método Dow.

1_ Procedimiento Emery-Colgate: Columna (25 m de altura y 1 m de diámetro) en la que se inyecta vapor, grasa y agua a unas 60 atm. El desdoblamiento llega al 99%, con tiempos de residencia de dos horas.

2_ Método Dow: Necesita aún menores tiempos de residencia para operar a mayor turbulencia. La calefacción de la emulsión agua/ grasa se efectúa en retorta tubular, y los



productos de la reacción se separan por "flashes" sucesivos al descomprimir escalonadamente.

Tratamiento de los ácidos grasos.

La purificación de ácidos grasos se lleva a cabo por destilación y por cristalización.

Destilación: Se emplea para eliminar las impurezas que acompañan a estos ácidos grasos, sean de origen animal o vegetal, después de la etapa de desdoblamiento y para separar las mezclas de ácidos grasos en distintos cortes, aprovechando la diferencia en los puntos de ebullición de los componentes [041].

La destilación total de ácidos grasos es una operación de evaporación, donde a los ácidos grasos brutos (A.G.B.) se les separan los ligeros, la grasa neutra y los insaponificables que los impurifican, dándoles un color oscuro, así como un fuerte y desagradable olor [042]. Los ácidos grasos destilados (A.G.D.) así obtenidos son una mezcla de color amarillo suave, olor agradable y composición variable que se emplean como tal en muchas aplicaciones, como fabricación de jabón, cosmética, pinturas, elaboración de compuestos para la industria textil, lubricantes, etc.

Cristalización: Permite separar los ácidos grasos saturados de los no saturados de igual número de carbonos, utilizando la marcada diferencia entre sus puntos de fusión, cosa que no ocurre entre sus puntos de ebullición y que dificulta hacerlo por destilación fraccionada. Cuando es necesario utilizar ácidos grasos como especies químicas individuales de relativa pureza, se requiere la separación por rectificación o cristalización, procesos éstos de elevado costo, que inciden notablemente en el precio de tales productos [041][042].

La composición de las mezclas de A.G.D. conseguidas por destilación total depende, en primer lugar, del origen de los A.G.B. y, en segundo, del procedimiento de desdoblamiento



utilizado. En la Tabla 3, se dan las características más importantes de los distintos A.G.B., haciendo notar que estos valores son indicativos, que varían bastante según la zona geográfica de donde provienen las grasas y otras condiciones particulares. También se indican rendimientos en A.G.D. y calidad de los mismos, debiéndose hacer notar que corresponden a un diseño de planta particular.

Tabla3. Ácidos grasos brutos y ácidos grasos destilados, composiciones típicas, rendimientos.

Operación	Composición	AGL.enAGD				
		Alimentación (kg)	Destilado (kg)	Residuos (kg)	AGL. en AGB	Rendimiento
Destilación AG del sebo vacuno	AGL PM 272	94,5	92,5	1,4	0,98	0,96
	Grasa neutra	4,8	0,0	4,2		
	Insaponificable	0,7	0,5	1,4		
	Total	100,0	93,0	7,0		
Destilación AG hidrogenado del sebo vacuno	AGL PM 275	96,5	91,7	2,8	0,95	0,955
	Grasa neutra	2,6	0,0	2,4		
	Insaponificable	0,9	0,3	2,8		
	Total	100,0	92,0	8,0		
Destilación oleína animal	AGL PM 283	98,0	97,0	10,0	0,99	0,985
	Insaponificable	2,0	0,5	1,5		
	Total	100,0	97,5	2,5		
Destilación AG de coco	AGL PM 209	96,5	93,7	0,3	0,97	0,955
	Grasa neutra	3,0	0,0	2,7		
	Insaponificable	0,5	0,3	3,0		
	Total	100,0	94,0	6,0		
Destilación AG de soja	AGL PM 280	91,0	84,3	4,5	0,93	0,915
	Grasa neutra	5,0	0,0	4,5		
	Insaponificable	4,0	1,0	6,0		
	Total	100,0	70,0	15,0		
Destilación AG de algodón	AGL PM 277	91,0	69,0	15,0	0,76	0,83
	Grasa neutra	4,0	0,0	3,6		
	Insaponificable	5,0	1,0	11,4		
	Total	100,0	70,0	30,0		
Redestilación AG de sebo vacuno	AGL PM 277	69,0	66,0	2,1	0,96	0,96
	Insaponificable	1,0	0,5	1,4		
	Total	70,0	66,5	3,5		

Rendimiento total, considerando la recuperación del residuo (desdoblamiento y doble destilación).

Fuente: Las grasas como materia prima Ainhoa Mirasolain Oharriz, 1999.



TIPOS DE ACEITES.

1.2. ACEITE DE GIRASOL

Se obtiene de la semilla Helianthus annus, la cual es nativa de Norteamérica. Las semillas tienen un alto contenido de aceite (40-50%), su composición de ácidos grasos dependen de las condiciones de desarrollo, aún cuando su síntesis puede ser controlada a nivel genético: de esta forma, los lípidos de semillas desarrolladas a temperaturas elevadas contienen menos ácidos grasos poli-insaturados [025] [026].

El porcentaje de ácido linoléico presente en este aceite, de aquí su gran importancia ya que se trata de un ácido graso esencial que debe ser suministrado por la dieta; sin embargo este nivel tan elevado hace al aceite susceptible al deterioro oxidativo, reduciendo así su estabilidad [027]. En general el aceite de girasol tiende a ser menos estable que muchos aceites incluyendo el de soya [028] [029]. El aceite crudo de girasol es ligeramente ámbar en color, y después de su refinación es amarillo [030] [031].

1.3. ACEITE DE SOYA

El aceite de soya se obtiene de la leguminosa Glycine max, originaria de los países orientales. El contenido de aceite de soya varía del 13 a 26% en base seca.

El aceite crudo puede ser obtenido por presión o extracción con solventes presentando una coloración ámbar, el cual después de la refinación, se vuelve amarillo brillante como el de la mayoría de los aceites [032].



1.4. ACEITE DE CANOLA

El nombre de canola fue adoptado en 1979 en Canadá y se aplicó a los cultivos de las variedades de semillas de nabo modificadas genéticamente [033].

La canola contiene aproximadamente de 40 a 45% de aceite, la composición de ácidos grasos en este aceite tiene particular interés por su alto contenido de ácido oleico, el cual es similar al de aceite de oliva. En general, el aceite de canola se encuentra en un nivel intermedio en cuanto al contenido de ácidos grasos poli-insaturados (30-35%), sin embargo este nivel es menor que el aceite de soya y girasol [034].

1.5. ACEITE DE COLZA

La colza (*Brassica napus*) es una planta de la familia de las crucíferas. Los principales países productores de colza son la India y China. De la extracción del aceite de colza queda una masa de residuos que representan aproximadamente el 60% de peso en la semilla. Este aceite se emplea también en la industria siderometalúrgica [035].

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL BIODIESEL



MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL BIODIESEL

Los problemas con sustituir o modificar los aceites vegetales y las grasas animales por el combustible Diesel, están principalmente asociados con sus propiedades físicas, viscosidades altas o sólidos a temperatura normal. Los métodos para mejorar las propiedades físicas son: Dilución, Pirólisis, Microemulsión y Transesterificación. El método normalmente usado es transesterificación de aceites vegetales y las grasas animales. La reacción de transesterificación es afectada por la proporción molar de glicéridos, alcoholes, catalizadores, temperatura de la reacción, tiempo de la reacción y ácidos grasos libres y agua contenida en aceites y grasas [043].

2.1. Dilución de aceites vegetales

La dilución de aceites vegetales es una mezcla con etanol o combustible diesel de petróleo. Brasil, en 1980, los motores de tractores usaban una mezcla de 10% aceite vegetal para mantener la potencia total sin ninguna alteración o ajustes al motor [044] [045]. En ese punto, no era práctico sustituir 100% el aceite vegetal por el combustible diesel, pero una mezcla del 20% aceite vegetal y 80% combustible diesel tuvo éxito. Algunos experimentos a corto plazo se trabajó con una proporción 50/50.

Las ventajas de aceites vegetales como combustible diesel son: (1) disponibilidad inmediata, (2) rentable. Las desventajas son: (1) viscosidad muy alta, (2) baja volatilidad [046][047].

Los Problemas sólo aparecen después de que el motor ha estado operando con los aceites vegetales en periodos largos de tiempo, sobre todo en motores de inyección-directa. Los problemas incluyen (1) incrustaciones en los inyectores, ya que ante semejante magnitud la atomización del combustible no ocurre propiamente e incluso tapa los orificios de los



inyectores, (2) depósitos de carbón, y (3) el espesamiento del aceite da como resultado la contaminación por los aceites vegetales.

2.2. Microemulsión de aceites vegetales

Para resolver el problema de la viscosidad alta de aceites vegetales, la microemulsión con solventes como el metanol, etanol y 1-butanol, un método más para mejorar las propiedades físicas de los aceites vegetales como combustibles. La Microemulsión generalmente se define como dispersiones de microgotas de diámetro entre 1-150nm formado espontáneamente y normalmente dos fases líquidas inmiscibles iónicos o no iónicos [048]. Ellos pueden mejorar las características de rocío por la vaporización explosiva [049]. En término de acciones cortas las microemulsiones iónica y no-iónica del etanol en el aceite de la soya eran casi tan buenas como el Diesel, a pesar del bajo número del cetano [050]. Las durabilidades no eran determinadas.

Ziejewski en 1984 preparó una emulsión de 53% (vol) de aceite de girasol, 13.3% (vol) el etanol y 33.4% (el vol) 1-butanol. Esta emulsión no iónica tenía una viscosidad de 6.31 cSt en 40°C, un número del cetano de 25 y un volumen de ceniza menos de 0.01%, baja viscosidad y los modelos de rocío buenos, no observaron ninguna deterioración significativa en la actuación, pero en la aguja del inyector se presentó incrustación de carbono, de modo que la combustión fue incompleta al igual que hubo un aumento de la viscosidad en el aceite [051].

Debido a que los métodos (Dilución y Microemulsión) causan algunos problemas en el motor, como los depósitos del carbono y espesamiento del aceite lubricando, por tal motivo son descartados para la producción de Biodiesel.



2.3. Pirólisis

En ausencia de oxígeno (pirólisis rápida) se puede convertir en bioaceite. Éste es un proceso patentado por la empresa DynaMotive y denominado BioTherm [052].

Se inyecta en un reactor una mezcla de residuos vegetales, donde un quemador a una temperatura de unos 450 a 550 °C lo vaporiza. El gas y los restos de partículas se separan en un ciclón. El gas libre se envía a un tanque de refrigeración que permite hacer condensar el bioaceite y los gases que no se condensan se devuelven al proceso para complementar el combustible que proporciona un 75 % de la energía que se necesita en el proceso de pirólisis [053].

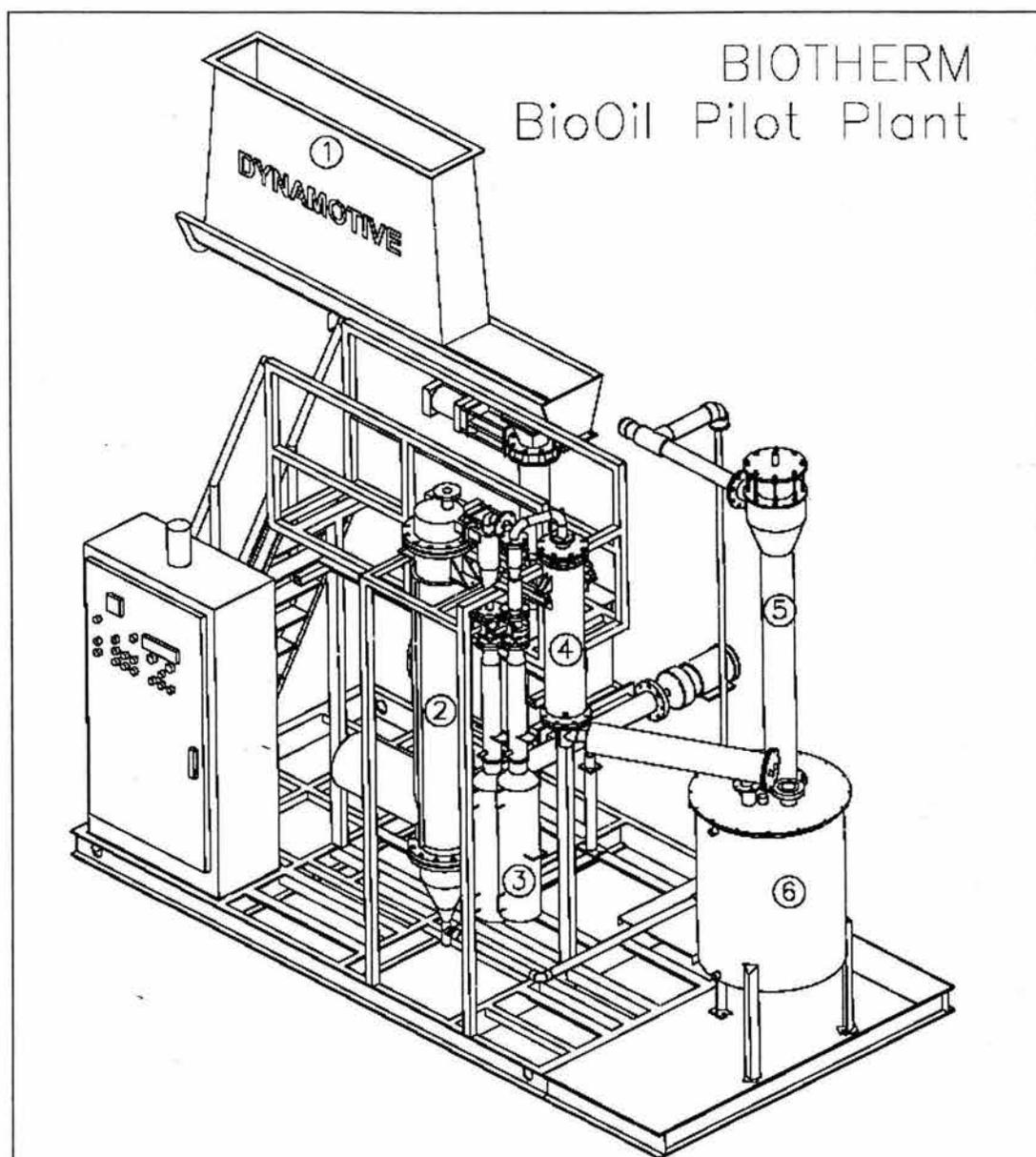
En este proceso se obtienen tres productos: Biodiesel (60-75 % del peso), partículas carbonizadas (15-25 % del peso) y gases no condensables (10-20 %). El Biodiesel se puede usar en cualquier motor diesel [054]. La calidad y cantidad de Biodiesel que se obtiene mediante el proceso BioTherm depende de los residuos vegetales.

Planta piloto BioOil como se muestra en Figura 1, BioTherm comprende del equipo siguiente:

- 1) Tolya y Sistema de alimentación.
- 2) Reactor de Pirolisis BioTherm™. Sistema con quemador de gas natural proporcionando calor a la arena del enchaquetado externo del reactor.
- 3) Ciclón y colector de partículas.
- 4) Sistema Recuperación de BioOil.
- 5) Precipitador electrostático.
- 6) Tanque del producto BioOil.



Figura 1. Planta piloto BioOil



Fuente: United States Patent No. 5,728,271 *Energy Efficient Liquefaction of Biomaterials by Thermolysis* [055].



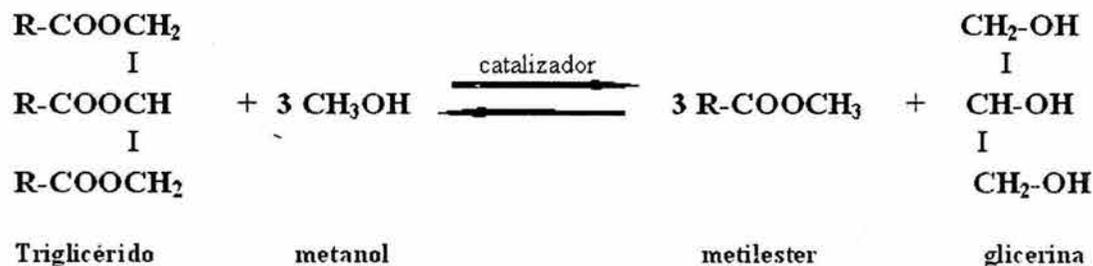
2.4. Transesterificación

Los aceites vegetales y/o grasas son triglicéridos, es decir tres cadenas moleculares largas de ácidos grasos unidas a un alcohol trivalente, el glicerol. Si el glicerol es reemplazado por metanol, se obtienen tres moléculas más cortas del ácido graso metiléster [056][057]. El glicerol desplazado se recupera como un subproducto de la reacción.

Por lo tanto en la reacción de transesterificación, una molécula de un triglicérido reacciona con tres moléculas de metanol o etanol para dar tres moléculas de monoésteres y una de glicerina [058].

La reacción de transesterificación es la siguiente:

Figura 2. Reacción de Transesterificación



R= radical alquilo

Tipos de Biodiesel

Según el tipo de materia prima usada, tenemos los siguientes tipos de Biodiesel (términos en inglés):

- RME... Rape Methyl Ester (Ester Metílico de Aceite de Colza)
- SME... Soya/sunflower Methyl Ester (Ester Metílico de Aceite de Soja o Girasol)
- PME... Pal Methyl Ester (Ester Metílico de Aceite de Palma)
- FAME... Fatty Acid Methyl Ester (Ester Metílico de Ácidos Grasos = Otros tipos de Aceites y/o grasas vegetales, animales o sus mezclas).



La producción del Biodiesel

Básicamente se elabora mediante la transesterificación de grasas y aceites con alcohol metílico en ambiente básico [059][060]. Los catalizadores a emplear pueden ser sosa cáustica o potasa.

Esta es la vía actualmente empleada para producirlo, ya que es la más económica, ofreciendo entre otras las siguientes ventajas:

- Elevada conversión (98%) con pocas reacciones secundarias y reducido tiempo de reacción, en tanto al 2% restante se recircula.
- Conversión directa a ester metílico sin pasos intermedios.
- Materiales de construcción estándar (AISI 304 y acero al carbono).

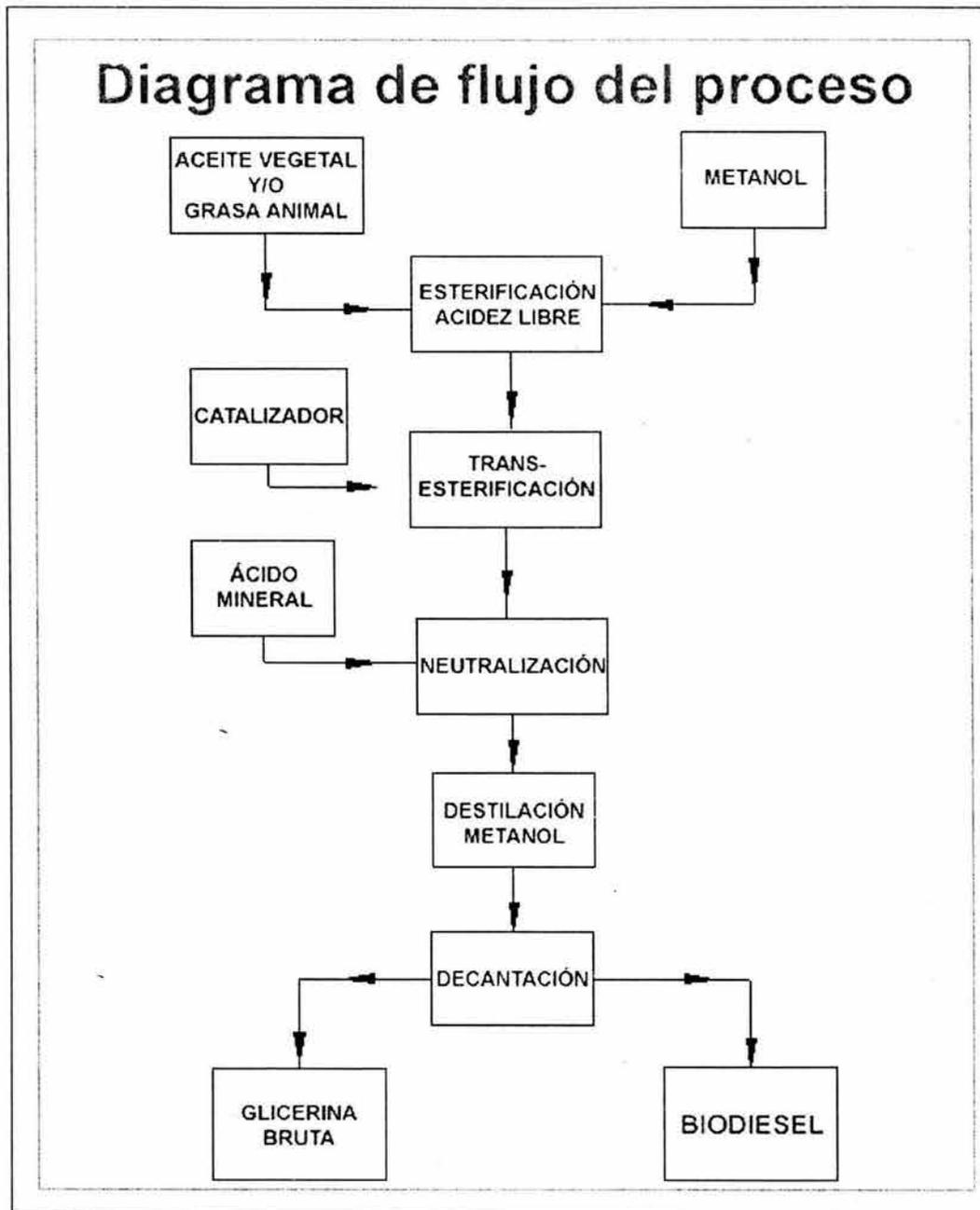
El siguiente procedimiento describe la producción mediante el proceso continuo. A diferencia de otros procesos comerciales existentes en el mercado el presente se caracteriza por cuanto el equipamiento de la planta es de fácil obtención y/o construcción. El proceso Bach es conveniente para producciones pequeñas de no más de 10.000 t/año [061]. En el mismo la reacción y la destilación de metanol en exceso es del tipo Bach, la decantación es continua.

El diagrama de flujo del proceso de producción del Biodiesel se puede observar en la figura 3.

Este proceso prevé el empleo de aceites o grasas que contienen ácidos libres, y en su primera fase los ácidos grasos libres se transforman en más metiléster. Esta es una gran ventaja ya que no es necesario procesar previamente grasas y/o aceites para eliminar tales impurezas obteniéndose además un rendimiento superior respecto de los triglicéridos de partida.



Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de producción del Biodiesel



Fuente: Proceso para la producción de BIODIESEL, [061].

El esquema simplificado de una planta continua para producir el Biodiesel se puede observar en el diagrama siguiente (figura 4).

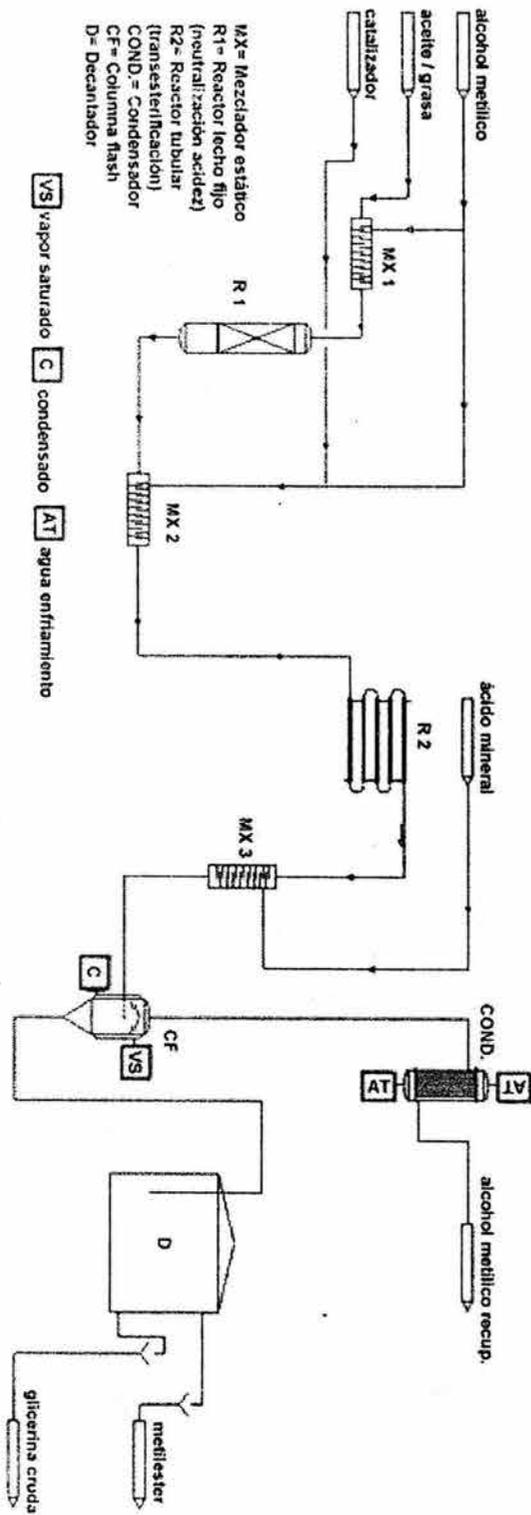


Figura 4. Proceso continuo para producir Biodiesel.



En el mezclador estático MX 1 se mezclan el alcohol metílico y el aceite que contiene ácidos grasos libres. Este producto se hace pasar luego a través del reactor (R1) que funciona con catalizador en lecho fijo donde se produce la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres. La corriente proveniente de esta unidad se mezcla en la unidad estática MX 2 con el metanol necesario para la transesterificación, más un pequeño exceso del mismo, y el catalizador. Esta corriente ingresa en el reactor tubular R 2 en el cual se produce la transesterificación de los triglicéridos. El producto de la reacción, compuesto por el metiléster, la glicerina, el metanol en exceso y el catalizador, deben ser neutralizado. Para ello se mezcla en la unidad estática MX 3, con un ácido mineral en la cantidad necesaria. Posteriormente en la unidad de destilación flash FC se despoja al producto de los volátiles, compuestos fundamentalmente por el alcohol metílico en exceso. Los vapores de metanol se condensan y se envían al tanque de almacenamiento, del cual será nuevamente introducido en el ciclo. El producto de fondo del evaporador flash FC, que contiene el metiléster, la glicerina, sales y agua se envía al decantador continuo D, en el cual se separa el metiléster del resto de los productos. La fase ligera (Biodiesel) se envía al tanque de almacenaje, mientras la fase pesada (glicerina bruta) que contiene glicerina (aprox. 90%), agua y sales se envía asimismo al almacenaje.



2.5. Fórmula de Mike Pelly

Mike ha estado elaborando su propio Biodiesel de aceite de cocina usado durante los últimos tres años, para emplearlo en varios tipos diferentes de coches [062]. Lo encuentra "muy superior" al combustible de diesel fósil (petrolífero).

Elaboración casera de Biodiesel usando como materia prima Grasa de Cocina Usada o Aceite Vegetal Usado.

Esta descripción comienza con una visión general de todos los pasos y entra en más detalles cuando se hace necesario. La solución de Aceite Vegetal Usado (AVU), obtenida de un barril de grasa usada de un restaurante se precalentó a 48-54 °C.

La cantidad de metanol necesaria para la reacción es de un 15-20% de la masa del AVU. Por ejemplo: cuando se transesterifiquen 100 litros de AVU, se debe incluir de 15 a 20 litros de metanol.

El metanol se mezcla en solución con hidróxido sódico, para así crear metóxido sódico es una reacción exotérmica (es decir, desprende calor cuando se forman los enlaces). **¡Este metóxido sódico debe ser tratado con extrema precaución! ¡No inhale ningún vapor!** Mezclado.

Cualquier hélice o agitador acoplado a un taladro de 5 cm. posicionado con seguridad en una guía ya que funciona bastante bien como mezclador. Se añade el metóxido sódico y se mezcla con el AVU durante una hora a 48-55 °C.

En el transcurso de la agitación, el proceso de transesterificación, separa el metil-éster del glicerol. El metanol (CH_3OH), desune las cadenas del éster y el OH de la sosa (NaOH) ya que estabiliza al glicerol.



Una vez terminada la agitación, la solución se deja en reposo ocho o más horas, para poder separar las fases. Los metil-esteres menos densos flotan y la glicerina, más densa, se encuentra en el fondo del contenedor como una fuerte masa gelatinosa.

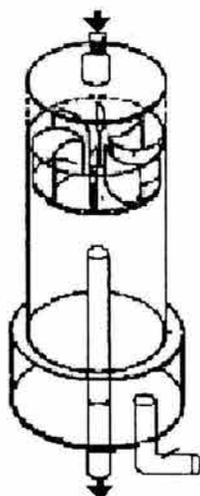
Separación

Una forma alternativa de hacer esto es permitir que los reactivos se asienten durante una hora tras el mezclado, manteniéndolo por lo menos a 37 °C; se separa cuidadosamente los esterres mientras el glicerol se mantenga aún semi-líquido.

La glicerina (aunque no está aun solidificada) tendrá un color marrón oscuro y los esterres un color a miel. Observar el flujo a través del tubo de vidrio: cuando los esterres más ligeramente coloreados aparezcan desvíe el flujo a otro contenedor.

La figura 5 muestra un ejemplo de un sistema para separar dos líquidos de diferentes densidades. Este puede servir como un buen pre-filtro o ser usado para separar aceites, jabón y glicerina/esterres.

Figura 5. Sistema de separación (glicerina/esterres).

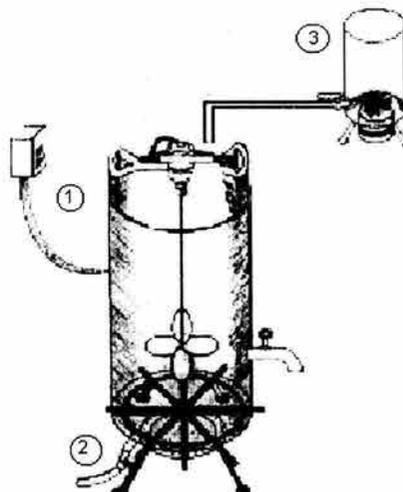


Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.



La figura 6 muestra la vasija de reacción (#1) donde el AVU se mezcla y calienta. El calentamiento se lleva a cabo por el (#2), un quemador.

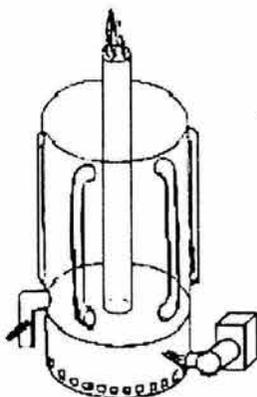
Figura 6. Reactor casero, producción de Biodiesel.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Se ilustra en la figura 7 una propuesta alternativa para usar una muy pequeña cantidad de electricidad. Este sistema usaría un quemador tipo horno, funciona con los esteres recogidos para calentar su vasija de reacción. La acción de agitación de la vasija se crea por corrientes de inversión térmica generadas por tubos de enfriamiento externo de la vasija y un respiradero de extracción amortiguado que sube por su centro.

Figura 7. Sistema de calentamiento.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.



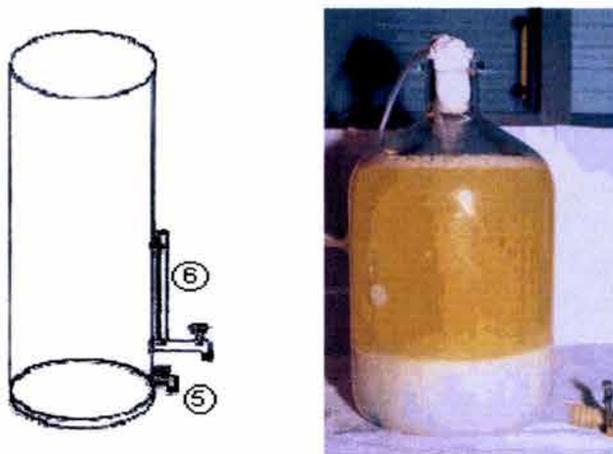
Lavado

El sistema consiste en lavar con agua los jabones del combustible. Cuando se limpian los esteres por primera vez, es mejor añadir al agua una pequeña cantidad de ácido acético (vinagre). El ácido acético baja el pH de la solución a unos valores más cercanos al neutro.

La figura 8 muestra un sistema sencillo de lavado, usando un contenedor de PVC o vidrio con una válvula.

Llénelo con agua hasta que esté a la mitad del recipiente entre el fondo del contenedor y la válvula. Tras una suave agitación; seguidos de 12 a 24 horas de sedimentación, el aceite y el agua se separarán, el aceite limpio puede ser decantado fuera de la válvula, saliendo el agua jabonosa para ser drenada (#5), esta se almacena para usos de limpieza.

Figura 8. Sistema de lavado del combustible



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Valoración

Para determinar la cantidad adecuada de NaOH se debe realizar una valoración de la grasa que ha de ser transesterificada. Para hacer esta valoración se debe hacer una solución de un gramo de NaOH en un litro de agua destilada. Ponga la solución en un agitador para asegurarse de que se disuelve completamente. Esta muestra se utiliza entonces como



indicador de referencia para el proceso de valoración. Es importante no dejar que la muestra se contamine, ya que puede ser usada para varias valoraciones.

Para preparar la valoración, mezcle 10 mililitros de alcohol en un pequeño contenedor con 1 mililitro de muestra de AVU. Tome la muestra de valoración del AVU de la vasija de reacción (Figura 6 #1) tras haber sido calentado y batido. Añada a esta solución 10 gotas de fenolftaleína, un indicador ácido-base que se queda descolorido en ácido y rojo en base.

Utilizando una bureta graduada (con incrementos marcados en décimas de mililitros), deje gotear cantidades medidas de solución NaOH/agua (un par de décimas de mililitros cada vez), en la solución de AVU/alcohol/fenolftaleína.

Haga seguir a cada gota la agitación vigorosa de la solución. Si las condiciones son las correctas, eventualmente la solución se tornará de púrpura brillante, este es el indicador de color para un rango de pH de 8-9. Es importante encontrar la cantidad adecuada, para alcanzar precisamente este pH sin dejar caer demasiadas gotas.

El siguiente paso es determinar la cantidad de NaOH necesaria para catalizar la reacción que va a tener lugar. Tome el número de mililitros derivados de la valoración, multiplique por el número de litros de grasa a ser transesterificada, multiplique este número de nuevo por 1.15, ya que fue observado después de hacer multitud de procesos por lotes y encontrar que una pequeña cantidad extra de NaOH daba lugar a una más completa separación de esteres respecto del glicerol.

Hay una cosa más que calcular. Cada litro de aceite vegetal limpio (fresco -- que nunca haya sido cocinado) necesita habitualmente 3.5 gramos de NaOH para catalizar la reacción que va a tener lugar. Así, de nuevo, por cada litro de AVU que vaya a ser transesterificado añada 3.5 gramos adicionales de sosa, los subproductos se almacenan para su posterior uso.



Por ejemplo: La valoración determinó que se necesitan 2.4 mililitros para alcanzar un pH de 8.5 y que esta reacción transesterificará 150 litros de aceite.

2.4 gramos por 1.15 (esto es opcional) por 150 litros igual a 414 gramos de NaOH

Más 3.5 gramos por 150 litros es igual a 525 gramos de NaOH

$414 + 525 = 939$ gramos de NaOH.

La calidad de este combustible puede ser comprobada visualmente y controlando su pH. El pH del producto final puede ser controlado con papel pH: necesita ser neutro (pH 7). Cuando se examine visualmente, debe tener aspecto de aceite vegetal limpio con un tinte ligeramente marrón.

Procedimiento ilustrativo:

Figura 9. Escala para medir la sosa y los productos químicos usados para la valoración.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Figura 10. Ejemplo de aceite usado que va a ser valorado



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

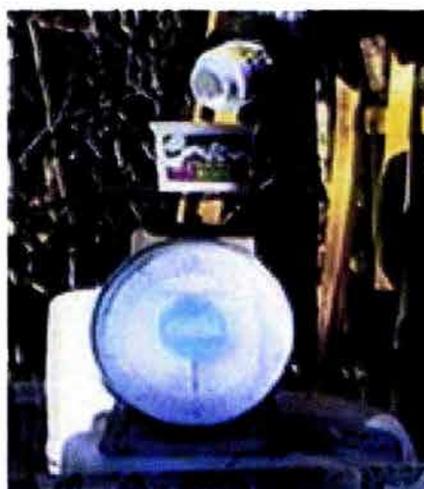


Figura 11. Color del líquido valorado cuando tiene el pH correcto



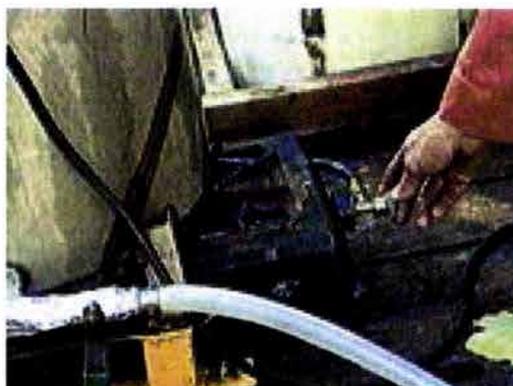
Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Figura 12. Pesando la cantidad correcta de sosa.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Figura 13. Quemador bajo la vasija de transesterificación.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.



Figura 14. Vista del mezclador de metóxido sódico (izquierda) y la vasija de transesterificación (derecha).



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Figura 15. Vista del mezclador de metóxido sódico vaciándose en la vasija de transesterificación (advértase el termómetro).



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Figura 16. Válvula en el fondo de la vasija de transesterificación utilizada para decantar la glicerina (más densa) de los esteres (menos densos).



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.



Figura 17. Bomba de fuel - combustible - y filtros -- se usan después, tras sacar del Biodiesel las sedimentaciones de residuos jabonosos y sosa.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Figura 18. Vista general del proceso: el tanque de propano es para calentar la grasa, los contenedores de PVC de cada lado son tanques de sedimentación de jabón de Biodiesel previamente a bombear a través de los filtros. La línea para la bomba de filtro está insertada en el tanque solamente a la profundidad suficiente para extraer por sifón los esteres y no los jabones del fondo.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.

Figura 19. El producto finalizado.



Fuente: Fórmula de Mike Pelly, 2002.



2.6. REACTORES BIO2 y BIO4 PARA ELABORACION DE BIODIESEL

Reactores BIO han sido diseñados con la finalidad específica de transesterificar aceites vegetales en forma sencilla, y a bajo costo, tanto operativo como de inversión [063]. Los reactores BIO son presurizados, con calefacción eléctrica, y utilizan tecnología de agitado/mezclado de alta velocidad. Están dotados de aislamiento de poliuretano expandido, mas regulación automática de presión y temperatura de proceso.

La construcción es en acero SAE1010, con revestimiento epoxy. Los elementos utilizados son de fácil obtención en todo el mundo; la filosofía de diseño fue la de adoptar criterios universales en cuanto a materiales y componentes. La construcción cumple con las normas DIN y ASTM para seguridad industrial, y ambiental.

Los reactores BIO no generan efluentes. Están venteadas para evacuar los vapores de alcohol que pudieran generarse durante el llenado. El venteo se utiliza igualmente para el recuperado opcional del excedente de alcohol, en el venteo se coloca un condensador para recuperar el alcohol y ser usado posteriormente en el proceso.

El tablero de control y los circuitos eléctricos tienen protección propia adicional a la protección general del tablero.

El circuito de llenado esta provisto de dos entradas independientes que se conectan a la provisión de alcohol y aceite, y de una electroválvula que se comanda desde el tablero. El nivel de llenado es controlado visualmente. El concentrado de álcali/alcohol se introduce por una boca independiente, lo que permite el prefiltrado del mismo.

La temperatura de reacción se regula desde el tablero; para ello se proveen un termóstato y un termómetro análogo para control. Los controles de temperatura son de tipo capilar, lo que asegura la confiabilidad de los mismos.



La presión de reacción se fija mediante un regulador incorporado en el circuito de aire comprimido. Incluye un manómetro análogo para control, y válvula de seguridad.

Para la puesta en marcha se incorpora el alcohol, y se inicia la agitación/mezclado. A continuación se vierte el concentrado álcali/alcohol. Finalmente se incorpora el aceite. Se cierra el venteo y se presuriza (10 psi) la planta, al mismo tiempo que se habilita el circuito de calefacción.

Cuando se completa el agitado/mezclado, se desactiva el circuito de calefacción, y manteniendo la presión se espera el tiempo necesario para que ocurra la separación por decantación del glicerol y el Biodiesel.

Se extrae el glicerol aprovechando la presión del reactor, y a continuación se extrae el Biodiesel, filtrándolo antes de almacenarlo. El Biodiesel filtrado que se obtiene esta listo para ser usado de inmediato, no requiriendo proceso posterior alguno. Cada ciclo se completa en 11 horas.

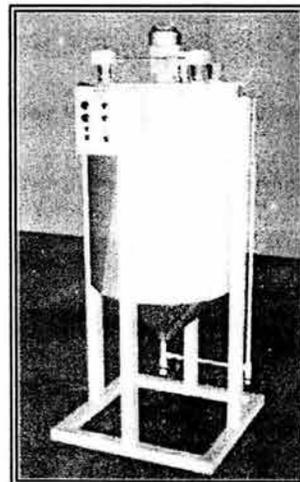
El Biodiesel que se obtiene cumple con las normas ASTM y DIN-E.

Especificaciones de los reactores BIO, ver tabla 4 y figura 20.

Tabla 4. Especificaciones técnicas de los reactores

	BIO200	BIO400
Ancho	730 mm	880 mm
Profundidad	860 mm	1010 mm
Altura	1845 mm	2075 mm
Peso	125 kg	200 kg
Motor	1 hp	2 hp
Termoresistencias	6 kw	12 kw
Capacidad total	283 l	600 l
Capacidad de proceso	240 l	480 l
Capacidad de Biodiesel	200 l	400 l
Capacidad de Glicerol	40 l	80 l
Potencia requerida	10 hp	15 hp
Consumo	7 kwh	14 kwh
Color	blanco	blanco

Figura 20. Reactor BIO200



Fuente: Ricardo G. Carlstein, 2002.

CAPÍTULO III

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS Y BENEFICIOS AMBIENTALES DEL BIODIESEL



CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS Y BENEFICIOS AMBIENTALES DEL BIODIESEL

El Biodiesel es el único combustible alternativo que puede usarse directamente en cualquier motor diesel, sin ser necesario ningún tipo de modificación. Como sus propiedades son similares al combustible diesel de petróleo, se pueden mezclar ambos en cualquier proporción, sin ningún tipo de problema.

3.1. Parámetros para estandarizar el uso del Biodiesel

La ASTM (American Society for Testing and Materials) ha especificado distintas pruebas que se le deben hacer a los combustibles para asegurar su correcto funcionamiento, los parámetros que se toman en consideración para estandarizar el uso del Biodiesel [064] se encuentran los siguientes:

1.- Flash Point (Punto de inflamación)

El punto de inflamación o ignición no está relacionado directamente con el funcionamiento del motor. Sin embargo, es de importancia en relación con los requerimientos legales y las medidas de seguridad necesarias para el manejo y almacenamiento del combustible, y es normalmente estipulado para que satisfaga regulaciones de incendio y seguros.

2.- Viscosidad

Para algunos motores, puede llegar a ser ventajoso especificar un mínimo de viscosidad debido a la pérdida de potencia por parte de la bomba de inyección y pérdidas de combustible en el inyector. Un límite admisible máximo, por otro lado, es necesario por cuestiones de diseño, y las características propias del sistema de inyección. Este límite es mayor que el del diesel, por lo que las mezclas de este último con Biodiesel, reducen la viscosidad del mismo.



3.- Cenizas Sulfatadas

Los inyectores de los motores diesel son unidades de mucha precisión, de ajustes y tolerancias muy cerradas, por lo tanto delicadas a cualquier material abrasivo presente en el combustible. Ya que pueden provocar un desgaste prematuro del inyector, la bomba de inyección, pistones, aros y formación de depósitos en el motor.

4.- Sulfuros

El efecto que puede ocasionar la presencia de sulfuros puede variar considerablemente dependiendo en gran medida de las condiciones de operación. Afecta principalmente a la funcionalidad de los sistemas de control de emisiones.

5.- Corrosión al cobre

Es importante ya que se puede determinar la presencia de ácidos o contenido de sulfuros que puede provocar corrosión en el motor.

6.- Número de cetano

El número o índice de cetano es una medida de las calidades de ignición del combustible, la presencia de humos negros y la brusquedad de marcha. Los requerimientos del número de cetano dependen del diseño, tamaño, variación de carga, velocidad y las condiciones atmosféricas.

La escala esta compuesta de n-cetano con un número de cetanos de 100 y el heptanometílnonano con un número de cetanos de 15. El número de cetanos para una mezcla se calcula por el número de cetanos = (porcentaje de n-cetano) + 0.15 (porcentaje de heptanometílnonano). Así una clasificación de cetano de 66 indica que un combustible diesel tiene, como una mezcla, por volumen de 60 partes de n-cetano y 40 partes de heptanometílnonano.



En general los combustibles altos en cetanos permiten que un motor sea encendido a bajas temperaturas ambientales. Proveen un calentamiento rápido del motor sin explosiones ni humos blancos, reduce la formación de depósitos de carbón y elimina la detonación del diesel.

7.- Cloud Point (Punto nebuloso)

También llamado punto nebuloso, define la temperatura a la cual el combustible cesa de fluir y comienzan a formarse pequeños cristales dentro del combustible. Es importante ya que define el comportamiento del combustible en condiciones climáticas a baja temperatura. La especificación del punto nebuloso puede ser obtenido solamente a expensas de un número de cetanos o de una alta volatilidad.

8.- Residuo carbonoso

Da una medida de la tendencia del combustible a formar depósitos de carbón.

9.- Número ácido

Determina el nivel de ácidos grasos libres presentes en el combustible. La presencia de los mismos puede incrementar los depósitos y la corrosión.

10.- Glicerina libre

Determina la cantidad de glicerina libre dentro del combustible. Un alto contenido de la misma puede bloquear los inyectores y obstruir los conductos de combustible.

11.- Glicerina total

Determina el total de glicerina en el combustible, tanto libre como no libre. Un bajo nivel de la misma asegura que ha habido una alta conversión de aceites o grasas en esteres monoalquílicos. Un alto contenido de mono-, di- y triglicéridos puede bloquear los inyectores y afectar la funcionalidad en climas fríos.



12.- Valor calorífico del combustible.

Es una propiedad importante del combustible. Puede expresarse como el valor bruto o alto, o como el valor neto o bajo. Se expresa en MJ/kg que determina el contenido de energía del combustible por unidad de masa.

En la tabla 5 se puede apreciar las características del Biodiesel en comparación con las del Diesel, nótese que la mayoría de ellas son similares, aunque el porcentaje de carbono, sulfuros y oxígeno en el diesel generan en las emisiones gran cantidad de gases contaminantes.

Tabla 5. Propiedades del Diesel en comparación con el Biodiesel

Propiedad del combustible	Diesel	Biodiesel
Norma del combustible	ASTM D975	ASTM PS 121
Composición	C10 - C21 HC	C12 - C22 FAME
Valor calorífico inferior, MJ/kg	30.4 - 58.5	27.9 - 72.1
Viscosidad cinemática a 40°C	1.3 - 4.1	1.9 - 6.0
Peso específico kg/l a 15.5°C	0.85	0.88
Densidad kg/cm ³ a 15°C	7.079	7.328
Agua, ppm por peso	161	0.05% máx.
Carbono, % en peso	87	77
Hidrogeno, % en peso	13	12
Oxígeno, % en peso	0	11
Sulfuro, % en peso	0.05 máx.	0
Punto de ebullición, °C	188 - 343	182-338
Punto de inflamación °C	60 - 80	100-170
Punto de evaporación, °C	-15 - 5	-3-12
Punto de enturbamiento, °C	-35 - -15	-15-16
Número de cetano	40-55	48-60
Temperatura de autoinflamación, °C	316	-

Fuente: U.S. Departamento f Energy. K. Shine Tyson, Nacional Renewable Energy Laboratory, 2002.

3.2. Normas para el Biodiesel

El desarrollo de normas confiables que den seguridad a los usuarios de Biodiesel, constructores de motores, es de vital importancia para facilitar su comercialización.

El Biodiesel esta constituido principalmente por mezclas de ésteres metílicos, pero también puede contener restos de jabones, glicerina, glicéridos (mono, di y triglicéridos), ácidos grasos libres, catalizadores y agua. La presencia de estos componentes minoritarios en



mayor o menor medida determina la calidad del Biodiesel, por lo que deben definirse estándares según la normatividad [065].

En Europa hasta la fecha dicha calidad viene regulada por la Norma Alemana DIN-V51606, en Austria (ON C1191) han establecido similares normas para el Biodiesel y EE.UU. (ASTM PS 121), el Instituto Argentino de Normalización (IRAM) con SEyM N° 129, han hecho lo propio, dichas normas contienen especificaciones particulares para el Biodiesel.

El número de yodo (Iodine value, IV) esta incluido en las normas europeas ya que generalmente, en estos países se utiliza aceite de colza en la fabricación de Biodiesel. El valor máximo aceptable es $IV=115$ que excluiría al aceite de soya y sus ésteres de soya, ya que estos exceden dicho límite.

El Biodiesel derivado de aceites vegetales con un alto contenido de compuestos saturados, (bajos IV's) posee un número de cetano (CN) mayor, mientras que sus propiedades a bajas temperaturas son peores. Biodiesel con un alto contenido de compuestos insaturados, (IV's) posee un menor CN, mientras que sus propiedades a bajas temperaturas son mejores. Por lo tanto, CN y los IV's son inversamente proporcionales. Al agregar a las normas un máximo de IV's, se estaría registrando el mínimo CN.

La mayoría de los esterres tienen un CN mayor que los aceites vegetales y los combustibles diesel convencionales, los mismos superan sin ningún tipo de inconvenientes, el mínimo impuesto por ASTM (CN min = 40).

Francia es el país de Europa más dedicado ya que esta poniendo en servicio unas instalaciones que permitirán procesar 25000t/año de Biodiesel, Austria, con una capacidad



que alcanza las 15000t/año, siendo la pionera de la sociedad Biodiesel de Ascharach, con una red comercial de distribución propia [066] [067].

En la tabla 6 se presentan las normas resumidas de la reglamentación de los países europeos mas introducidos en el tema. Nótese que todos los valores de los componentes se encuentran los mismos intervalos y las diferencias son insignificantes. El componente “índice de yodo” es la única diferencia entre las normas europeas y americanas.

Tabla 6. Comparación de normas para el Biodiesel

Propiedad	Austria	Francia	Alemania	Italia	Suecia	USA	Argentina
Norma/ Especificación	ON C1191	Journal Officiel	DIN V 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PSi21-99	SEyM N°129
Fecha de publicación	Julio 1997	Sep 1997	Sep 1997	Abril 1997	Nov. 1996	Julio 1999	Julio 2001.
Origen	FAME	VOME	FAME	VOME	VOME	FAME	---
Densidad 15°C, kg/cm ³ .	8.5- 8.9	8.7- 9.0	8.75- 9.0	8.6- 9.0	8.7- 9.0	---	8.7- 9.0
Viscosidad 40°C, mm ² /s	3.5- 5.0	3.5- 5.0	3.5- 5.0	3.5- 5.0	3.5- 5.0	1.9- 6.0	3.5- 5.0
Destilación a 95%, °C	---	<360	---	<360	---	---	---
Punto de inflamación °C	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Sulfuro, % peso	<0.02	---	<0.01	<0.01	<0.001	<0.05	<0.02
Agua, mg/kg	---	<200	<300	<700	<300	<0.05%	---
Impurezas, mg/kg	---	---	<20	---	<20	---	<24
No. de cetano	>49	>49	>49	---	>48	>40	>46
No ácido, mgKOH/g	<0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.8	<0.5
Metanol, %peso	<0.20	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	---	---
Contenido de éster, %peso	---	>96.5	---	>98	>98	---	>96.5
Monoglicérido, %peso	---	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	---	<0.8
Di glicérido, %peso	---	<0.2	<0.4	<0.2	<0.1	---	<0.2
Triglicérido, %peso	---	<0.2	<0.4	<0.1	<0.1	---	<0.2
Glicerina libre, %peso	0.02	<0.2	<0.02	<0.05	<0.02	<0.02	<0.02
Glicerina total, %peso	<0.24	<0.25	<0.25	---	---	<0.24	<0.25
No de yodo	<120	<115	<115	---	<125	---	---
Fósforo, mg/kg	<20	<10	<10	<10	<10	---	<10

Fuente: National Biodiesel Board, Biodiesel Production, 2002.



RME: Rapeseed oil metil ester (Ester de metilo de aceite de colza), FAME: Fatty acid metil ester (Ester de metilo de ácido graso), VOME: Vegetable oil metil ester (Ester de metilo de aceite vegetal), FAME: Fatty acid mono alkyl ester (Ester mono alquilo de ácido graso).

En tanto al contenido del agua se toma en consideración, no tanto porque influya en la combustión, sino en la formación de pequeños cristales de hielo que pueda formar cuando las temperaturas en las que se encuentre sean muy bajas, e impida su uso. Es por ello que el clima que impera en Francia es de temperaturas bajas en comparación con los climas de Italia, y se comprueba en el contenido de agua de ambas normas. En cuanto al contenido de metil ester o Biodiesel los porcentajes no varían en demasiado.

Teniendo en consideración la gran influencia que presentan los Estados Unidos en el continente Americano, es de esperarse que todos los países de este continente adopten la norma para sus respectivos países. Las estancias que se encargan de esto son quienes ocupan los primeros lugares en cuanto a la tecnología respecto al Biodiesel, entre ellas están, United Soybean Board, American Soybean Association y la National Biodiesel Foundation, esta ultima fue quien se encargó de realizar la propuesta de la norma que se señala en la tabla 5 y se resume en la tabla 6 (ASTM Designation: PS 121 99).

3.3. Beneficios ambientales

Es interesante mencionar aquí, el potencial que representa el uso de aceites vegetales, así como aceites de cocina usados para la elaboración de Biodiesel, ya que representa una alternativa interesante desde el punto de vista ambiental.

El biodiesel es fácilmente biodegradable, los test de performance realizados por la Universidad de Idaho, mostraron que la degradación en una solución acuosa fue del 95%



después de 28 días (el mismo rango del azúcar) [068]. En el mismo lapso de tiempo el diesel se degradó el 40 %.

Características desde el punto de vista ambiental:

- Fácilmente biodegradable.
- Reduce en los escapes la fracción de carbono en partículas.
- Reduce la cantidad de monóxido de carbono.
- Reduce la cantidad de hidrocarburos no quemados.
- Reduce la emisión de hidrocarburos aromáticos.
- Reduce la cantidad de óxidos de azufre.

Las bajas emisiones del Biodiesel hacen de él un combustible ideal para el uso en las áreas marinas, parques nacionales y bosques sobre todo en las grandes ciudades. El Biodiesel tiene muchas ventajas como combustible [069]. Por ejemplo, puede obtenerse a partir de cultivos que se encuentran en México, como la soya, u otros cultivos, generando un beneficio al sector agrícola y un aumento de la tasa de empleo.

Prueba de emisión de gases

Una excelente representación de valores de emisión cuando se usa B20 en motores existentes en Estados Unidos [070][071], fue recientemente realizado por Southwest Research Institute, quien es el principal centro de pruebas de motores y emisiones de Norte América. Los resultados de estas pruebas se describen en las páginas siguientes y coinciden con la investigación realizada en otros lados del mundo. Estos representan el promedio de más de diez pruebas distintas realizando el ciclo de emisiones transitorias en un motor con dinamómetros de acuerdo al USA EPA. Las propiedades promedio para la mezcla B20 y el



diesel utilizado para estas pruebas, se indican en la tabla 7. Los resultados obtenidos mostraron que la mezcla B20 significa una reducción de aproximadamente 15%, en hidrocarburos, en monóxido de carbono y en partículas de materia. Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) permanecen inalterables.

Tabla 7. Propiedades del combustible utilizado por el Southwest Research Institute

	DIESEL	B20
Número de cetano	40-48	48-52
Azufre (% peso)	0.3-0.05	0.02-0.03
Oxígeno (% peso)	0	2-2.5
Poder calorífico (MJ/kg)	43.03	41.64
Densidad (g/ml)	0.84-0.865	0.85-0.86
Viscosidad (cSt)	2-3.2	3-3.5

Fuente: Southwest Research Institute. U.S.A, 2002.

La emisión de partículas de un motor diesel convencional puede ser dividida entre componentes. Cada componente se presenta en diversos grados dependiendo de las propiedades del combustible, el diseño del motor y los parámetros operativos.

El primer componente y el más estrechamente relacionado con el humo visible, usualmente asociado con el escape de diesel, son las partículas de carbono [072]. Este material se encuentra en la forma de partículas de carbono de tamaño micras, que se forma durante el proceso de combustión y que especialmente prevalecen cuando la relación combustible – aire es muy rica. Esto puede ser como resultado de insuficiente aire de combustión, sobre abastecimiento de combustible o una pobre mezcla de combustible – aire en el cilindro.



El segundo componente es materia en hidrocarburos (PAH) absorbidos en partículas de carbono. Una parte de este material es el resultado de la combustión incompleta del combustible y el resto deriva del aceite lubricante del motor [073][074].

El tercer componente son partículas de sulfatos comprimidos con agua (SOF). La cantidad de este material esta directamente relacionada con el contenido de azufre del combustible.

La utilización de Biodiesel disminuye la fracción de carbono sólido de las partículas de materia y elimina la fracción de sulfatos (al no haber azufre en el Biodiesel). La fracción de hidrocarburos (normalmente llamada la fracción soluble) se mantiene igual o se incrementa ligeramente. Por lo tanto, el Biodiesel trabaja muy bien con las nuevas tecnologías tales como catalizadores (que reducen la fracción soluble de la emisión de partículas), trampas de partículas y recirculación de los gases de escape (aumenta potencialmente la vida del motor debido a menores cantidades de carbono).

Convertidores de oxidación catalítica se utilizan en algunas aplicaciones de motores diesel para reducir aún mas la fracción soluble de partículas, como también los hidrocarburos gaseosos no quemados y el monóxido de carbono. Como el efecto del Biodiesel en las partículas emitidas reduce la proporción de sólidos de carbono. Como el efecto del Biodiesel en las partículas emitidas reduce la porción de sólidos de carbón, dejando la fracción orgánica soluble en el mismo nivel o ligeramente superior, el uso de estos catalizadores en el escape de los gases del Biodiesel produce un efecto cinético. Información de Southwest Research indica que la eficiencia del catalizador se eleva del 33 al 44% cuando se utiliza una mezcla B20.



La reducción de emisiones tóxicas, emisión de Azufrados se reduce en un 20%, el humo visible en el arranque se reduce un 30%, se reduce significativamente el olor, se elimina la irritabilidad en piel y ojos, (Ver tabla 8).

Tabla 8. Reducción de emisiones contaminantes

Emisión	B100 (Biodiesel puro) [%]	B20 (mezclado con diesel) [%]
Monóxido de carbono	-43.2	-12.6
Hidrocarburos	-56.3	-11.0
Partículas suspendidas	-55.4	-18.0
Oxido Nitroso	-5.8	+1.2
Emisiones tóxicas	-60 - -90	-12 - -20
Mutaciones	-80 - -90	-20

Fuente: Biodiesel for the Global Environment. USA, 2002.

Además de estas pruebas, la reducción de partículas con el Biodiesel ha sido cuantificada tanto en laboratorios, como en pruebas de campo realizadas por la dirección de minería de USA (USBOM). La prueba fue realizada utilizando Biodiesel puro con y sin un prototipo de convertidor de oxidación catalítica. Una reducción en la emisión de partículas de un 50% se obtuvo utilizando Biodiesel puro comparando con el diesel convencional. El agregado del catalizador reduce el sulfato comprimido con agua ocluida del Biodiesel en un 48% más. En esta prueba el agregado del catalizador al motor utilizando combustible diesel convencional aumento las partículas de materia debido a la formación de aerosoles sulfatados.

La utilización de B20 reduce las partículas dañinas en el escape, el humo visible los hidrocarburos no quemados y el monóxido de carbono. Las emisiones de NOx permanecen mayormente sin ser afectadas.



Además de estas reducciones, el B20 también reduce la reactividad y el potencial de formación de ozono de algunos hidrocarburos presentes, agregando así un efecto benéfico más al medio ambiente.

Debe señalarse también que no solamente se ve reducida la emisión de CO₂, sino que estos combustibles están exentos de emisiones de azufre y reducen significativamente la emisión de partículas a la atmósfera.

En tanto a los inconvenientes, el problema básico de estos combustibles está dado por su ataque a los conductos de transporte del mismo cuando ellos están desarrollados sobre la base de caucho, problema que también se presentó durante el desarrollo de los combustibles alcohólicos y que también se presentan en el Biodiesel [075], pero fácilmente eliminado mediante el reemplazo de estos conductores, por elementos construidos con teflón.

Las propiedades de fluidez del combustible a bajas temperaturas, este problema está determinado porque a temperaturas inferiores a los -15°C se forman pequeños sólidos cristalinos cerosos que tapan los conductos y filtros. Es decir que este combustible se congela antes que el diesel (2 ó 3 °C de diferencia).

La estabilidad del producto durante su almacenamiento, está afectada por su escasa estabilidad oxidativa, comprometiéndose así sus cualidades técnicas durante los almacenamientos prolongados. Este fenómeno está relacionado con la presencia de componentes insaturados (carbonos unidos por doble ligadura) que se caracterizan por el índice de yodo, es decir la cantidad de yodo necesario para abrir esas ligaduras dobles, cuanto más alto es el índice, mayor es la inestabilidad del combustible.



3.4. Experiencias en el empleo del Biodiesel

Las experiencias extranjeras son numerosas y convincentes acerca del empleo de biocombustibles, en especial el Biodiesel en diferentes actividades y equipos, de ellas se resumirán a continuación algunas relevantes:

i.-La utilización en motores marinos

Los ensayos y análisis desarrollados por Cytoculture (1997) básicamente en veleros cuyo motor auxiliar [076], de 8 marcas comerciales diferentes, era propulsado por biodiesel, correspondiendo el 40% de ellos a la década del 70, un 44% a la década del 80 y un 17% fueron adquiridos durante la década del 90; su escala de potencia va desde menos de 20HP (26%), a mas de 60 HP (5%) siendo los tres primeros estadios de esta escala los que acumulaban el 73% de las embarcaciones (potencias menores a 20 HP y hasta 39 HP), de ellos solo el 1% empleaba menos del 20% de biodiesel en su combustible y el 24% de los mismos operaba con el 100% de biodiesel, 87% de ellos no acusaron problema alguno en el empleo de este combustible, mientras que el:

- 6% mostró inconvenientes en su línea de abastecimiento de combustible.
- 4% presentó sedimentos en su filtro de combustible.
- 6% detectaron sedimentos en el tanque de combustible.
- 2% detectaron incrustaciones en el tanque o filtro de combustible.
- 5% manifestaron diferentes inconvenientes.

Entre las razones por las cuales estos marinos empleaban biodiesel cabe destacar que el 37% lo eligió fundamentalmente por motivos ambientales, el 33% por razones mecánicas (mejoras en la lubricación de sus motores) y el 30% restante se basó en razones estéticas



tales como el menor nivel de humo, seguridad y/o mejor cualidad para el contacto con la piel.

Von Wedel (1999) señala que en el caso de las actividades náuticas, el Biodiesel presenta dos características adicionales muy importantes:

1.- La insolubilidad y velocidad de degradación en contacto con el agua, el Biodiesel se solubiliza poco en el agua fresca y/o en el agua de mar, llegando solo a las 7 ppm en el agua marina y a las 14 ppm en aguas frescas (17°C), mientras que los derivados del petróleo solubilizan mas de 100 ppm de sus componentes aromáticos generando, por consiguiente, un mayor nivel de contaminación, además el metil ester de los Biodiesel, en contacto con el agua, se degrada en no más de 4 días, mientras que la degradación rápida de los derivados del petróleo requiere como mínimo el doble de ese tiempo.

2.- Baja toxicidad para la vegetación acuífera y los peces, así este combustible resulta mucho menos tóxico que los derivados del petróleo, la dosis letal 50 (LD50), es decir la concentración del elemento “tóxico” requerida para eliminar al 50% de la población es sustancialmente mayor que la que presentan los petroderivados, así, por ejemplo, mientras que se necesitan 129 partes por millón (ppm) de Biodiesel para eliminar al 50% de las larvas de langostino, solo se requieren 2,9 ppm de fuel oil para lograr idéntico resultado. En la República Argentina, el velero “Augustus” y el “Augustos II” recientemente (octubre 2001) entre otros, consumen B100 sin experimentar dificultades.

ii.- La experiencia en motores terrestres

Las experiencias desarrolladas en los EEUU están explicitadas por Schumacher et al (1996), quienes recopilaron los datos experimentales recogidos originalmente por la Universidad de Idaho y de Missouri, el Departamento de Investigación y Desarrollo de



Fossen y la empresa Mercedes Benz-Ag, estas experiencias involucran desde ómnibus urbanos (10 unidades) hasta locomotoras (GM), pasando por pick up (Dodge), tractores agrícolas (Mitsubishi, John Deere, Case y Ford) Camiones y taxis (20 equipos Mercedes Benz).

Esta experiencia permitió demostrar:

1. la reducción en la emisión de residuos de azufre,
2. dificultades en el arranque a bajas temperaturas,
3. mejoras en el nivel de lubricación,
4. disminución de las emisiones de CO, CO₂ y partículas,
5. mantenimiento o incremento de las emisiones de óxidos de nitrógeno,
6. depósitos en los filtros de combustible,
7. daños en las líneas de aprovisionamiento de combustible de caucho,
8. un leve incremento en la emisión de humo.

Von Wedel (1999) destaca que el reciente suceso de la “Veggie Van” resulta el primer ejemplo de que una planta móvil de transesterificación puede generar una calidad aceptable de biodiesel. Entre 1997 y 1998 Josh y Kaia Tickell cruzaron los EE UU en su van propulsada por biodiesel que generaron en el remolque en movimiento que anexaron a la misma, empleando como materia prima aceite comestible.

En la Argentina, Ugolini (2000) señala que en 1997 se ensayo este combustible en el transporte urbano de pasajeros con el apoyo de dos empresas del sector, instituciones oficiales y privadas tanto del país como del extranjero, sin detectarse inconvenientes que señalaran la necesidad de modificaciones en los motores.



Simultáneamente, Adreani et al (2000) menciona que la Universidad Tecnológica Nacional, (UTN) regional Buenos Aires, la Confederación Rural Argentina (CRA) y la American Soybean Association (ASA) de los EE UU están desarrollando diferentes ensayos, que hasta el presente solo han detectado una ligera disminución de la potencia máxima del motor e incremento del consumo, pero consecuentemente observaron una disminución de la emisión de contaminantes y opacidad.

Esta observación es contrarrestada por las experiencias realizadas en los EE UU, donde en algunos casos se observó la disminución comentada precedentemente y en otro se detectó el efecto contrario, pero siempre en variaciones mínimas respecto al empleo de diesel.

Ugolini (2000) destaca que los fabricantes de motores de los EE UU, mantienen las garantías sobre los mismos cuando se emplea este combustible en su modalidad B20, atribuyéndose al alto poder de lubricación del Biodiesel, la reducción de partículas de carbón en el aceite del motor.

3.5. Pruebas realizadas por el Departamento de Ingeniería Rural del INTA

La experiencia desarrollada por los técnicos de la Universidad Argentina de la Empresa (UADE), en colaboración con el Departamento de Ingeniería Rural del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), confirmaron los resultados, trabajando sobre un tractor John Deere y B100 [077], experiencia que se detalla a continuación:

- Determinación de la potencia y par motor.
- Determinación de los consumos horarios y específicos.

Materiales:

Características de los motores ensayados. Se seleccionaron dos tractores que cubriesen el rango de potencia bajo y medio, ver tabla 9.



Equipo de laboratorio:

Para las determinaciones dinamométricas emplearon un freno eléctrico Froment con control electrónico. Este equipo permite obtener diferentes niveles de par motor, régimen de funcionamiento y potencia por medio de su acople a la toma de potencia.

Dicho equipo se complementó con un sensor de consumo de combustible electrónico por desplazamiento que permitió en cada uno de las condiciones determinar el consumo horario y específico.

Tabla 9. Información técnica de los motores.

TRACTOR MARCA	TRACTOR 1 JOHN DEERE 5410	TRACTOR 2 VALTRA BH 180
Motor	3045 D	620 DS
Número de cilindros	6	6
Carrera	127mm	127mm
Diámetro	106mm	106mm
Cilindrada	1.121L	1.1L
Relación de compresión	19:1	16.5:1
Inyección	Directa	Directa
Aspiración	Natural	Turbo
Sistema de enfriamiento	Agua	Agua
Potencia máxima declarada	87hp	177hp
Potencia a la toma de potencia		163hp
Régimen de potencia máxima rpm	2400r/min	2300r/min
Par máximo declarado Nm		650Nm
Régimen de par máximo rpm		1400r/min
Bomba inyectora	Rotativa	Rotativa con regulador

Fuente: Instituto de Ingeniería Rural del INTA y la Universidad de la Empresa Argentina, 2001.

3.5.1. Normas de ensayo empleadas

Para la realización de los ensayos se siguieron las recomendaciones de las normas nacionales e internacionales vigentes para los ensayos de tractores agrícolas a la toma de potencia.

IRAM 8005-1 1995 Tractor agrícola. Ensayo a la toma de potencia.



De la norma citada se seleccionó la determinación de la curva de prestación en la máxima posición del acelerador.

Se efectuó un primer ensayo con el tractor operando con diesel que fue caracterizado químicamente y con biodiesel en forma pura B 100.

3.5.2. Caracterización de los combustibles empleados:

BIODIESEL (B100)

Tabla 10. Propiedades Físico – Químicas.

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS				ESPECIFICACIÓN S.E.M. Resol. 129/2001
Aspecto	ASTM D 4176		Nº 1 (claro y limpio)	
Densidad a 15°C	ASTM D 1298	g/cm ³	0,8904	0,875 – 0,900
Color	ASTM D 1500		2.0	
Destilación	ASTM D 86			
Punto inicial		°C	72	
10 % recuperado a		°C	328	
50 % recuperado a		°C	335	
90 % recuperado a		°C	350	
Punto final		°C	350	
Rendimiento		% v	92,0	
Viscosidad a 40°C	ASTM D 445	cSt	5,42	3,5 – 5,0
Punto de inflamación (PM)	ASTM D 93	°C	38	100 mín.
Punto de enturbiamiento	ASTM D 97	°C	-2	
Punto de escurrimiento	ASTM D 97	°C	-9	
Azufre	ASTM D 129	%m	<0,1	0,01 máx.
Cenizas	ASTM D 482	%m	0,03	0,02 máx.
Glicerina libre	ASTM D 6584	%	n/d	0,02 máx.
Glicerina libre	ASTM D 6584	%	n/d	0,02 máx.



CALIDAD DE IGNICION			S.E.M.	
			Resol.129/2001	
Indice de Cetano (estimado)	ASTM D 976	45	46 mín.	
Poder Calorífico Superior	ASTM D 4868	Kcal/kg	10.732	
Inferior		Kcal/kg	10.094	
ESTABILIDAD QUIMICA				
Envejecimiento artificial	ASTM D 130			
Corrosión al cobre		Nº 1 a		
Color estabilizado		3.0		
Carbón Conradson s/10 %				
Residuo Destilación	ASTM D 189	%	0,088	
Número de neutralización	ASTM D 664	mgKOH/g	0,097	0,5 máx.
CONTAMINANTES				
Agua (Karl Fischer)	ASTM D 1744	ppm	667,7 (0,07 %)	
Filtración por membrana de poro 5 µ "absolutos"	ISO 4406			
Sedimentos		mg/l	33,0	
Volumen filtrado		ml	10	
Caracterización			<ul style="list-style-type: none">• Escasa materia resinosa.• Escasas astillas vegetales.• Escasa sílice.• Impurezas no identificadas.	

Fuente: Instituto de Ingeniería Rural del INTA y la Universidad de la Empresa Argentina, 2001.

El biodiesel B100 contenía una viscosidad a 40°C de 5.42 cSt, punto de inflamación de 38°C, poder calorífico superior de 10.732 Kcal/Kg., índice de cetano de 45, por lo que:

1. La muestra analizada responde a características generales del Biodiesel B100.
2. La calidad de ignición es buena. Índice de cetano: 45.
3. No forma residuo carbonoso. Sin embargo, la combustión completa es difícil, pues requiere altas temperaturas para quemar los componentes más pesados.
4. El punto de escurrimiento es -9 °C. Lo hace apto para ser usado en invierno.



5. La viscosidad es algo elevada. Sin embargo, no provocará excesiva fricción interna ni atascamiento de las agujas de inyectores.
6. No se detecta contaminación con agua.
7. El combustible no forma lacas ni barnices.
8. No se observan sólidos anormales.
9. El contenido de azufre es bajo.

El diesel presentaba una viscosidad a 40°C de 4.04 cSt, un punto de inflamación de 38°C, poder calorífico superior de 10.852 Kcal/Kg., el índice de cetano de 50.1, entre otros.

La prueba para el tractor John Deere se obtuvieron sus características de los índices dinámicos y se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Índices dinámicos del tractor John Deere 5410

Principales Resultados	Biodiesel	Diesel	Diferencias
Potencia máxima	64 hp	72 hp	11.0 %
Par máximo	358 Nm	370 Nm	3.1 %
Par a potencia máxima	269.8 Nm	233.7 Nm	0.6 %
Par a régimen nominal	184.36 Nm	212.7 Nm	13.3 %
Reserva de par	42.53 %	46.23 %	8.0 %
Zona accionamiento del regulador	18.23 %	15.25 %	-19.5 %
Reserva de régimen	1244.44 rpm	1324.44 rpm	6.0 %
Inyección plena carga	62.02 mm ³	62.38 mm ³	0.6 %
Consumo a potencia máxima.	17.10 l/h	16.90 l/h	-1.2 %
Consumo a par máximo.	7.60 l/h	7.50 l/h	-1.3 %
Consumo específico a potencia max.	0.3 kg/kWh	0.276 kg/kWh	-8.7 %
Consumo específico a par max.	0.243 kg/kWh	0.222 kg/kWh	-9.3 %
Régimen máximo	2609 rpm	2622 rpm	0.5 %
Régimen nominal	2400 rpm	2400 rpm	0.0 %
Régimen potencia máxima	2133 rpm	2222 rpm	4.0 %
Régimen par máximo	889 rpm	898 rpm	1.0 %

Fuente: Instituto de Ingeniería Rural del INTA y la Universidad de la Empresa Argentina, 2001.

La característica de potencia de este motor muestra una notable diferencia del 11% entre el diesel y biodiesel, que en condiciones de trabajo podría repercutir aunque no de manera considerable en la labor que demande una potencia mayor a 64 hp, si se considera que la zona de acondicionamiento del regulador es mayor con biodiesel, ver figura 21.



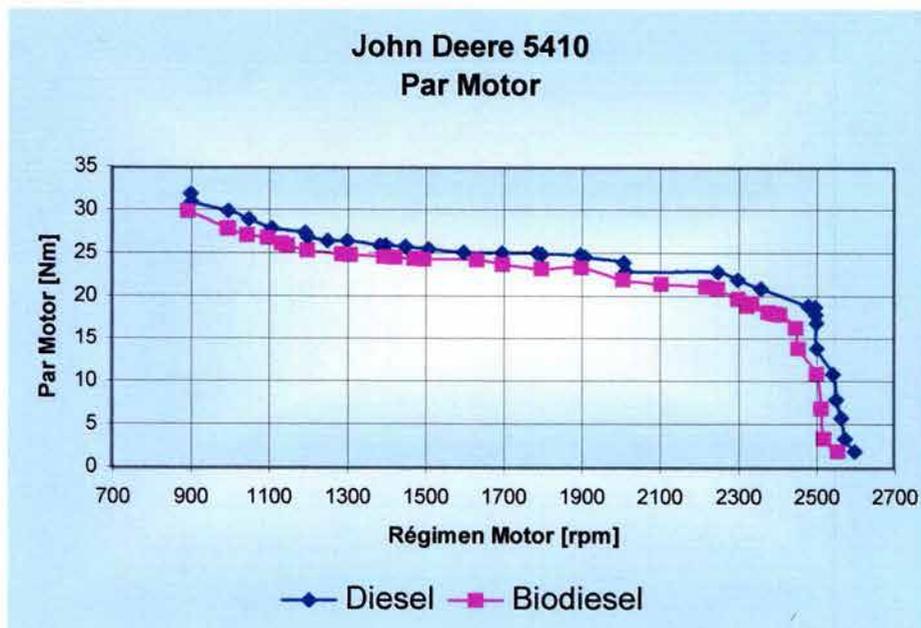
Figura 21. Característica de potencia del tractor John Deere 5410.



Fuente: Instituto de Ingeniería Rural del INTA y la Universidad de la Empresa Argentina, 2001.

En lo que respecta al par motor ver figura 22, la diferencia es insignificante, tan solo de 3.1%, lo que deja al biodiesel en igualdad con el diesel.

Figura 22. Característica respecto al Par motor del tractor John Deere 5410.

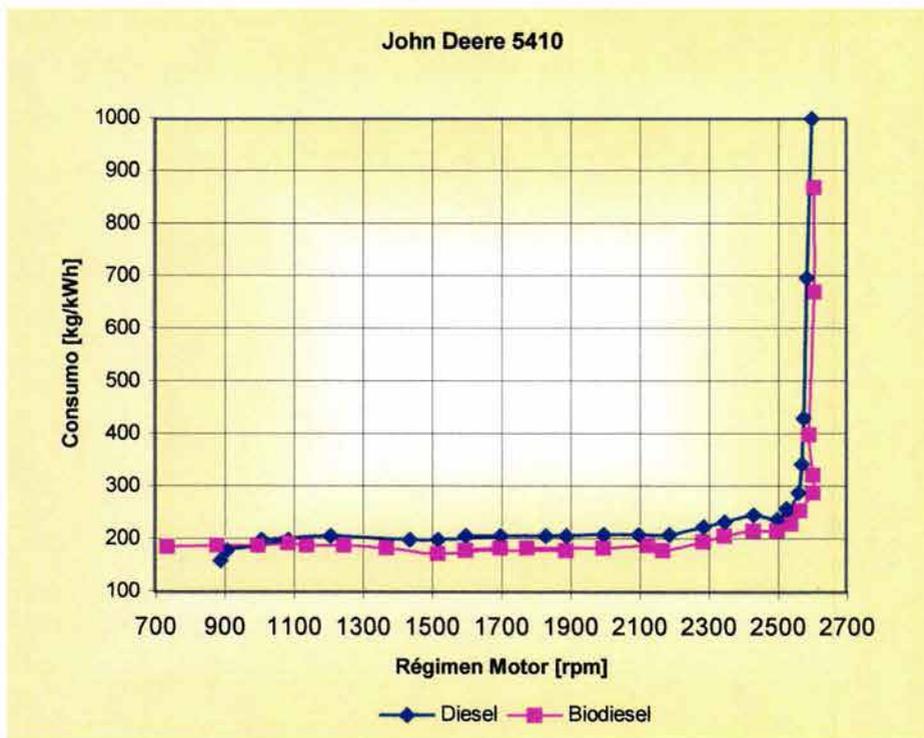


Fuente: Instituto de Ingeniería Rural del INTA y la Universidad de la Empresa Argentina, 2001.



En cuanto al consumo específico no existe una notable diferencia, como se puede observar en la figura 23.

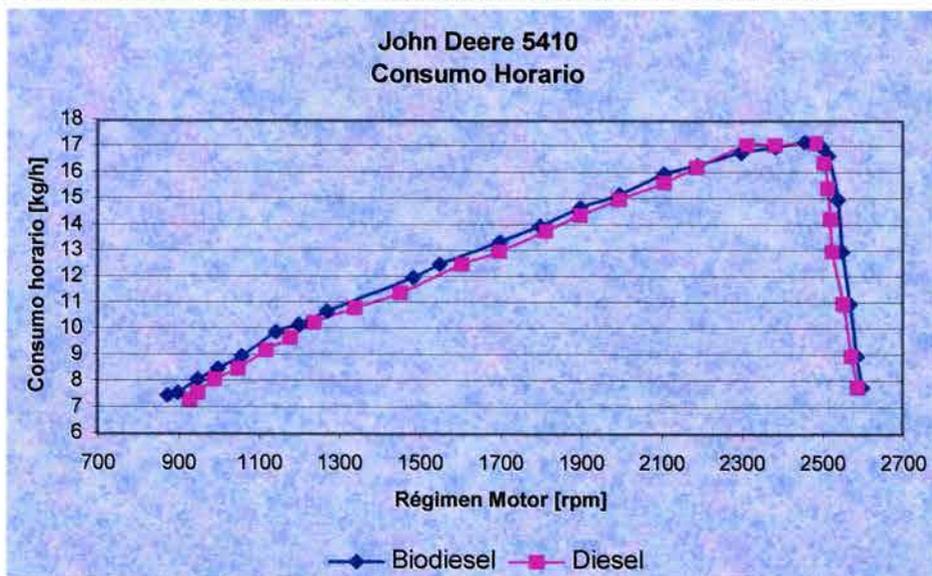
Figura 23. Características de consumo específico del tractor John Deere 5410.



Fuente: Instituto de Ingeniería Rural del INTA y la Universidad de la Empresa Argentina, 2001.

Respecto al consumo horario las diferencias son insignificativas ver figura 24.

Figura 24. Características de consumo Horario del tractor John Deere 5410.



Fuente: Instituto de Ingeniería Rural del INTA y la Universidad de la Empresa Argentina, 2001.

CAPÍTULO IV

PROSPECTIVAS DE LOS COMBUSTIBLES
EN MÉXICO Y PROPUESTA ECONÓMICA
EN LA IMPLANTACIÓN DE UNA PLANTA
PRODUCTORA DE BIODIESEL



PROSPECTIVAS DE LOS COMBUSTIBLES EN MÉXICO Y PROPUESTA
ECONÓMICA EN LA IMPLANTACIÓN DE UNA PLANTA PRODUCTORA DE
BIODIESEL.

4.1. Mercado Nacional de Petrolíferos 1993-2001

Durante 2001, la demanda nacional de petrolíferos alcanzó un nivel de 1,409 mbd, cifra 0.5% menor que la registrada el año anterior para mantener una tasa promedio anual del 2% desde 1993. Este volumen fue cubierto en 82% por la oferta nacional, con una producción de 1,156.0 mbd, superior en 1.8% a la del año 2000, pero con una tmca decreciente de 0.3% en el periodo 1993-2001, [078].

La brecha entre las importaciones y exportaciones se ha acentuado desde 1996 hasta la fecha, pues mientras las ventas al exterior han disminuido a un ritmo promedio anual de 16.9% para quedar en el último año en 20.5 mbd, las importaciones han tenido un aumento de 8.6% en el mismo periodo para ubicarse en 281.6 mbd en el último año.

La industria nacional de refinación ha invertido recursos importantes para llevar a cabo la transformación de su estructura productiva para mejorar la calidad de los combustibles; reconvertir la planta productiva para procesar mayor proporción de crudo Maya, reducir la producción de combustóleo y orientar sus operaciones a la elaboración de productos con mayor valor [079]. De 1994 al 2002 se han invertido recursos por 126,031.1 millones de pesos de 2002 que, aún así, han sido insuficientes, pues la capacidad de refinación no se ha desarrollado al ritmo que demanda el mercado interno (véase tabla 12).



Tabla 12
Inversiones en PEMEX Refinación, 1994-2002.
(millones de pesos de 2002)

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	ACUMULADO
Total	10,714	12,232	9,825	9,935	17,962	14,895	18,024	15,939	16,505 ¹	126,031
Inversión física presupuestaria	10,714	12,232	9,825	9,125	10,289	8,238	7,652	6,904	9,367 ²	84,345
Inversión financiada				810	7,673	6,657	10,372	9,035	7,138	41,686

¹ Cifras aprobadas en el Presupuesto de Egresos de la Federación.

² Cifras programadas en el Presupuesto de Egresos de la Federación.

Fuente: Sener con base en Anexo del Informe de Gobierno 2002, p. 366.

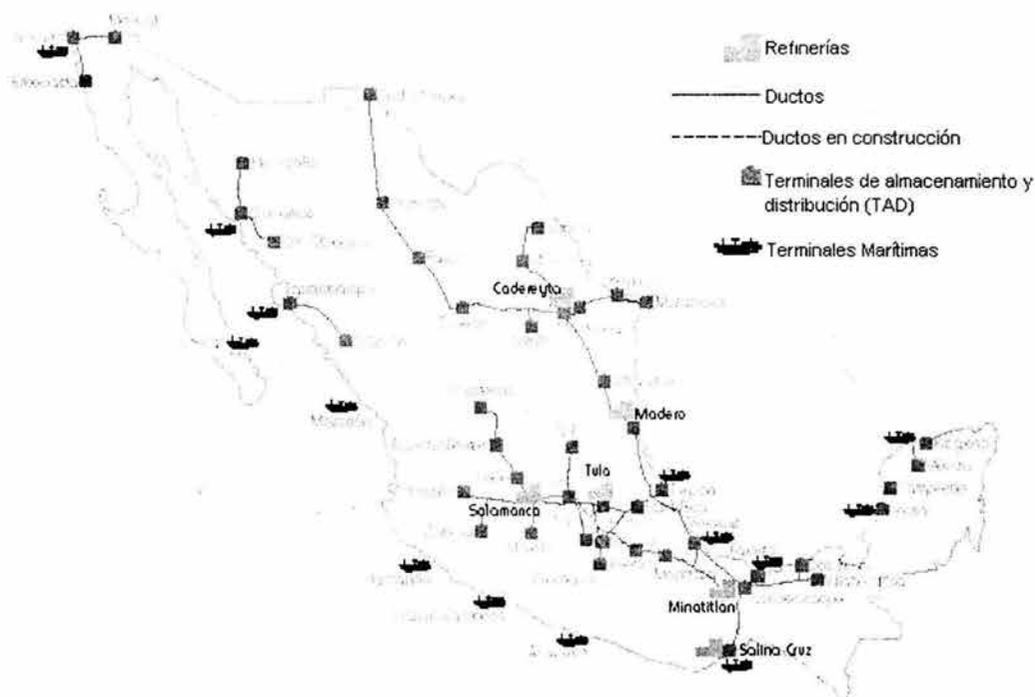
Infraestructura

El Sistema Nacional de Refinación para cumplir con su papel como responsable de la producción, distribución y comercialización de los productos petrolíferos en el país, cuenta con la siguiente infraestructura:

- Seis refinerías con una capacidad total de procesamiento primario de 1 millón 560 mil barriles por día, ubicadas conforme se aprecia en la figura 25.
- Diversas redes de oleoductos y poliductos (14 nuevos a lo largo de la República Mexicana con relación a los existentes al año pasado), por los que en 2001 se transportó el 66% del volumen total del crudo y productos refinados del país.
- En cuanto a flota mayor, se dispone de 19 buquetanques propios, que en 2001 transportaron 30.4% del crudo y productos refinados. A través de vehículos de transporte terrestre se transportó el 3.6% restante, 524 carrotanques propios llevan a cabo la distribución en territorio nacional, y a los 2,261 autotanques rentados a terceros con que se contaba el año pasado se adicionaron 245, para llegar a una flota de 2,506; por lo que respecta a los propios, se reemplazaron 180 unidades, con capacidad de 20 mil litros cada uno, renovando parcialmente el parque de distribución.



Figura 25. Mapa de Infraestructura logística de PEMEX Refinación, 2001.



Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Refinación.

Tabla 13
Infraestructura de distribución y comercialización de PEMEX Refinación, 2001.

CONCEPTO	EQUIPO	UNIDADES
Transporte terrestre	Autotanques	1,253
	Autotanques de terceros:	2,506
	Carrotanques propios	524
Embarcaciones	Buques de flota mayor propios	19
	Buques de flota mayor fletados	4
	Barcos de flota menor	94
Oleoductos y poliductos	Red de oleoductos (km)	4,088
	Red de poliductos (km)	8,577
Terminales marítimas	En puertos nacionales	15
Terminales de almacenamiento y distribución (TAD)	Al interior del país	77

Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Refinación.



Elaboración nacional de petrolíferos, 1993-2001

PEMEX-Refinación es el organismo responsable de la elaboración e importación de los productos petrolíferos, así como de su distribución y comercialización en todo el territorio nacional.

El proyecto de reconfiguración en la refinería de Madero, requirió paros temporales en algunas plantas, provocando una disminución en el nivel de crudo que procesa este centro; sin embargo, la conclusión de los trabajos en las unidades de destilación combinada en la refinería Cadereyta, permitió alcanzar un procesamiento nacional de crudo de 1,252 mbd en el 2001, cifra 2% superior al volumen refinado del año anterior.

La elaboración de productos petrolíferos fue de 1,156 mbd, superior en 20.5 mbd a la del año 2000, registrando el diesel y la turbosina los principales aumentos en el año, con 6.1% y 2.5% respectivamente. La producción de combustóleo presentó un incremento en el año de 1.8%; en tanto que la elaboración de gasolinas disminuyó 1.2% a causa de los trabajos de mantenimiento realizados en el 2001 en las plantas catalíticas.

Tabla 14
Evolución de la oferta de petrolíferos, 1993-2001.
(miles de barriles diarios)

CONCEPTO	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	TMCA
Total	1,182.0	1,214.7	1,167.9	1,170.3	1,151.2	1,210.5	1,166.9	1,135.5	1,156.0	-0.3
Gasolina	418.0	431.0	421.9	416.0	389.0	412.0	407.0	392.5	387.8	-0.9
Turbosina	71.9	74.3	70.1	61.7	56.0	57.1	57.8	55.3	56.7	-2.9
Diesel	266.7	284.4	254.8	269.6	275.4	290.0	271.9	265.4	281.6	0.7
Combustóleo	425.3	425.0	421.1	422.9	430.8	451.5	430.2	422.2	429.9	0.1

Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Refinación.

La mayor participación en los niveles de producción de gasolina en 2001 fue para la refinería de Tula con 26.3% de la producción nacional, siguiendo Salina Cruz con 23.2%. Respecto a la turbosina la mayor parte correspondió igualmente a Tula con 38.1%. La producción principal de diesel se obtuvo en Salina Cruz con 22.5% seguida de Cadereyta



con 21.0% y Tula con 20.9%, y en cuanto combustóleo el mayor porcentaje lo registró también Salina Cruz con 26.9%.

El coque de petróleo en 2001 resultó 13.5% inferior a la producción del 2000, por lo que la planta coquizadora se mantuvo en operación únicamente hasta marzo del 2001. Debido al inicio de los trabajos de reconfiguración en Madero, aún cuando actualmente se encuentran en operación las coquizadoras de Cadereyta y Madero.

La producción interna de petrolíferos ha promediado una reducción del 0.3% anual, lo cual se atribuye a la menor disponibilidad de algunas plantas en las refinerías por la realización de los proyectos de modernización [080].

Tabla 15
Producción de principales petrolíferos por refinería, 2001.
(miles de barriles diarios)

	CADEREYTA	MADERO	MINATITLÁN	SALAMANCA	SALINA CRUZ	TULA	TOTAL
Crudo a proceso	200.0	106.0	177.0	186.0	293.0	290.0	1,252.0
Total	193.7	81.9	172.8	161.5	289.6	284.4	1,184.0
Gas LP	2.0	0.0	7.0	3.0	6.0	10.0	28.0
Gasolinas	63.7	22.8	55.1	54.5	89.8	101.8	387.8
Diesel	59.0	26.0	36.9	37.6	63.4	58.8	281.6
Turbosina	3.3	0.7	4.3	11.8	15.0	21.6	56.7
Combustóleo	65.7	32.5	69.6	54.6	115.4	92.1	429.9

Fuente: Sener, con base en información de PEMEX Refinación.

En 2001, poco menos de la mitad de la producción nacional (48.5%) de petrolíferos se efectuó en las refinerías de Salina Cruz y Tula, con 289.6 mbd y 284.4 mbd, respectivamente. En Tula se generó 26% de la producción total de gasolinas y 38.1 % de la turbosina, mientras que Salina Cruz produjo 22.5% de la oferta interna de diesel y 26.7% de la de combustóleo (véase tabla 16).

Tabla 16
Composición de la producción de principales petrolíferos (%)

	CADEREYTA	MADERO	MINATITLÁN	SALAMANCA	SALINA CRUZ	TULA	TOTAL
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Gas LP	1.0	0.0	4.1	1.9	2.1	3.5	2.4
Gasolinas	32.9	27.8	31.9	33.8	31.0	35.8	32.8
Diesel	30.5	31.7	21.3	23.3	21.9	20.7	23.8
Turbosina	1.7	0.8	2.5	7.3	5.2	7.6	4.8
Combustóleo	33.9	39.7	40.2	33.8	39.9	32.4	36.3

Fuente: Sener, con base en información de PEMEX Refinación.



4.1.1. Demanda nacional de petrolíferos, 1993-2001

La demanda nacional de petrolíferos, durante el 2001 estuvo influida por el contexto recesivo de la economía del país, que registró una tasa de crecimiento en el Producto Interno Bruto (PIB) cercano a cero. Este resultado reflejó una desaceleración económica principalmente en los sectores industrial y comercial, reduciéndose en consecuencia la demanda nacional de petrolíferos.

Para el análisis de la demanda se dividió al territorio nacional en cinco regiones: Noroeste, Noreste, Centro-Occidente, Centro y Sur-Sureste (véase figura 26).

En 2001, la demanda nacional de petrolíferos líquidos (exceptuando el coque de petróleo) fue 1,392.2 mbd, inferior en 1.7% a la del año pasado, mientras que la demanda total, incluyendo exportaciones fue de 1,428.3 mbd, cifra muy similar a la registrada en el 2000, con una disminución de solo 0.1%.

Figura 26. Mapa de Organización regional del consumo

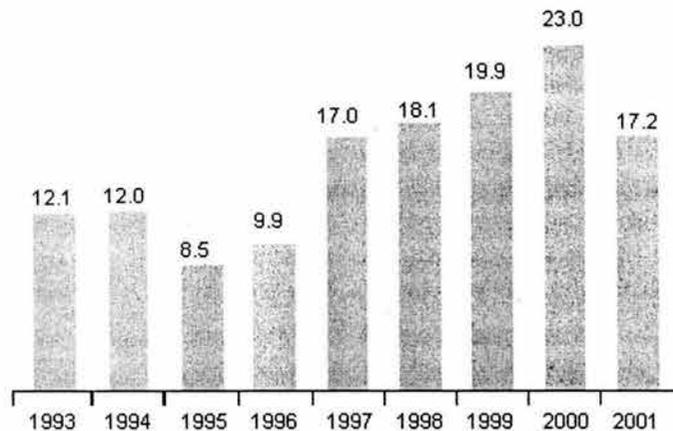


Fuente: Sener, con base en información de Presidencia de la República



Durante el periodo de 1993 al 2001, la principal demanda de productos petrolíferos se ha presentado en las regiones Centro-Occidente y en la Centro, con una demanda en el año 2001 de 331.9 y 318.7 mbd.

Figura 27. Gráfica de Porcentaje de la demanda de petrolíferos que se abastece con importaciones (%)



Fuente: Sener.

Gasolinas

Demanda nacional

Las ventas totales de gasolinas aumentaron 3.7% en 2001 con respecto al año anterior y presentaron una tasa media de crecimiento anual de 1.5% en el periodo analizado. Las ventas internas de la gasolina Magna se ubicaron en 477 mbd, lo que equivale a 86.6% del total, mientras que la PEMEX Premium incrementó su participación en el total de las gasolinas [081], pasando de 11.1% en el 2000 al 13.4% en el 2001 (véase tabla17).

El comportamiento de las ventas desde 1993 al año 2001, ha sido constante con la tendencia de crecimiento del parque vehicular para el mismo periodo de estudio, el cual ha crecido a una tasa promedio anual de 4.7%. La región Centro concentra el mayor volumen del parque con 35.9%, y le sigue de importancia la región Centro-Occidente con el 22% (véase figura 28).



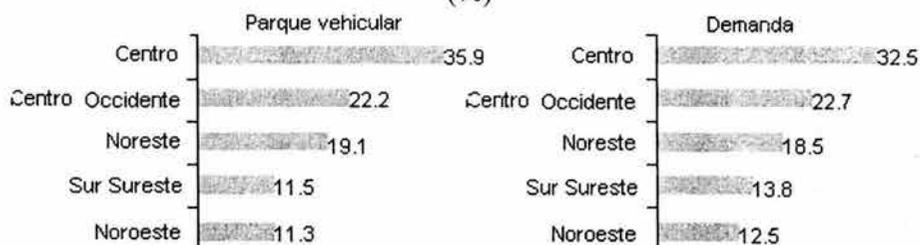
Tabla 17
Ventas internas de gasolina por tipo, 1993-2001.
(miles de barriles diarios)

CONCEPTO	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	TMCA
Total	490.7	502.6	480.0	481.9	499.1	512.9	512.2	532.6	552.7	1.5
Magna	163.6	230.6	257.5	290.3	408.2	481.2	468.0	472.3	477.0	14.3
Premium	-	-	-	1.6	11.2	30.5	43.0	59.1	74.0	-
Nova	325.3	270.4	221.3	188.8	78.4	-	-	-	-	-
Otras	1.8	1.6	1.2	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.7	-0.7

Nota: Debido al redondeo y al diferente origen de la información, los totales de este cuadro pueden no coincidir con los demás del capítulo.

Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Refinación.

Figura 28. Gráfica de
Distribución del parque vehicular vs. demanda de gasolinas por región, 2001.
(%)



Fuente: Sener con base en información de IMP y PEMEX.

Paralelamente, el consumo principal de gasolina se localiza en la región Centro, con una participación durante el 2001 de 32.5%, con un crecimiento anual promedio del 1.2%. Le siguen en importancia la región Centro-Occidente que consume 22.7% de las ventas internas (véase tabla 18).

Tabla 18
Ventas internas de gasolina por región, 1993-2001.
(miles de barriles diarios)

REGIÓN	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	TMCA
Total	490.7	502.6	480.0	481.9	499.1	512.9	512.2	532.6	552.7	1.5
Noroeste	61.0	61.3	59.9	61.9	63.8	65.2	64.6	66.8	68.9	1.5
Noreste	91.4	93.0	87.5	88.3	92.3	96.0	93.5	98.2	102.1	1.4
Centro-Occidente	106.5	109.0	104.0	104.9	108.7	112.0	113.6	119.0	125.3	2.1
Centro	163.0	170.0	162.7	160.1	164.6	169.1	170.8	175.4	179.8	1.2
Sur-Sureste	68.8	69.3	66.0	66.7	69.7	70.7	69.8	73.2	76.6	1.4

Nota: Debido al redondeo, los porcentajes pueden no coincidir. Incluye ventas internas y autoconsumos de PEMEX.

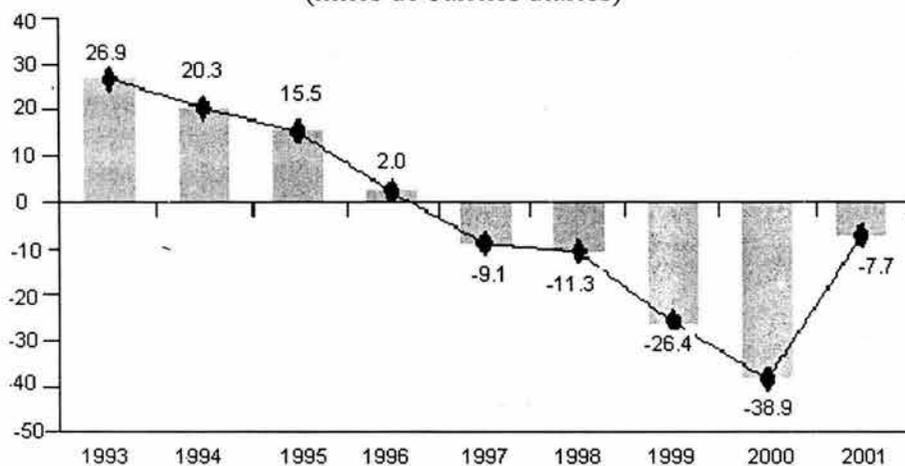
Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Corporativo y PEMEX Refinación.



Diesel

El desempeño de la producción nacional de diesel para satisfacer la demanda interna comenzó a mostrar desequilibrios a partir de 1997. La entrada en vigor de nuevas normas ecológicas, el desarrollo de los parques vehiculares y el incremento del empleo del diesel en el sector eléctrico, inclinaron la balanza comercial en forma negativa. En ese mismo año y después de haber mostrado saldos superavitarios desde 1993, el saldo negativo se incrementó hasta llegar a niveles de importación neta de 38.9 mbd en el año 2000

Figura 29. Gráfica de
Saldo del comercio exterior de diesel, 1993-2001.
(miles de barriles diarios)



Fuente: IMP, con base en información de CFE, PEMEX Corporativo y PEMEX Refinación.

En el 2001 las ventas de diesel se ubicaron en 275.8 mbd, disminuyendo 3.1% respecto al 2000, como reflejo de la evolución de la economía. Las ventas en el sector transporte manifestaron una notable diferencia con relación al resto de los sectores, al registrar una tmca de 1.0% en el periodo 1993-2001, mientras que los sectores industrial y eléctrico alcanzaron un dinamismo de 32.1% y 7.8%, respectivamente (véase tabla 19).



Tabla 19
Ventas internas de diesel por sector, 1993-2001.
(miles de barriles diarios)

SECTOR	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	TMCA
Total	234.2	247.7	228.1	243.9	262.5	276.2	274.7	284.7	275.8	2.1
Transporte	226.7	223.1	209.2	218.9	232.3	243.3	244.9	249.5	244.6	1.0
Industrial	2.3	18.7	14.3	20.8	24.3	23.5	21.7	22.9	21.6	32.1
Eléctrico	5.2	5.9	4.6	4.2	5.9	9.4	8.1	12.2	9.6	7.9

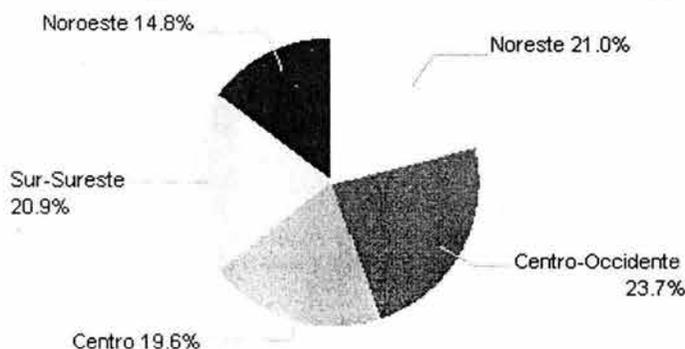
Nota: Debido al redondeo, los porcentajes pueden no coincidir.

Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Corporativo y PEMEX Refinación.

La demanda total de este energético en el sector transporte en el año 2001 representó 88.7% del total, en tanto que los sectores industrial y eléctrico aportaron 7.8 y 3.4%, respectivamente.

En términos regionales sobresale la disminución en las ventas en 2001 en las regiones Sur-Sureste y Noreste de 6.9% y 5.2% respectivamente, con relación al año anterior. La Centro-Occidente consume el mayor volumen con 24.7% del total y registró ventas en el 2001 de 68.1 mbd.

Figura 30. Gráfica de
Distribución regional de la demanda nacional de diesel, 2001.



Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Corporativo y PEMEX Refinación.

En el sector transporte, el mayor nivel de ventas se registró en la región Centro-Occidente, que participó durante el 2001, con 26.3% de las ventas, mientras que la región Noreste manifestó un descenso en su consumo de 2.7% (véase tabla 20).



Tabla 20
Ventas internas de diesel del sector transporte por región, 1993-2001.
(miles de barriles diarios)

CONCEPTO	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	TMCA
Total	226.7	223.1	209.2	218.9	232.3	243.3	244.9	249.5	244.6	1.0
Noroeste	32.4	31.5	32.8	35.0	35.6	37.4	36.4	35.4	34.8	0.9
Noreste	48.7	49.6	47.0	48.1	52.4	55.2	53.7	54.4	52.9	1.1
Centro-Occidente	57.2	58.5	52.3	55.2	59.3	61.3	63.6	65.7	64.4	1.5
Centro	48.5	44.2	40.8	43.1	45.7	48.0	49.1	49.9	48.8	0.1
Sur-Sureste	39.9	39.3	36.2	37.5	39.3	41.5	42.1	44.2	43.7	1.1

Nota: Debido al redondeo, los porcentajes pueden no coincidir.

Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Corporativo y PEMEX Refinación.

Dentro de los combustibles convencionales, el diesel mantendrá, después de las gasolinas, la mayor participación en los próximos 10 años.

En lo que respecta al precio de los combustibles, quien tiene el control de su variación es PEMEX ver tabla 21.

Tabla 21. Evolución del precio de los combustibles 1998-2000.
(Pesos por litro)

PRODUCTO	1998	1999	2000
Gasolina PEMEX Magna	4.250	4.790	5.270
Gasolina PEMEX Premium	4.680	5.270	5.910
Diesel desulfurado	3.270	3.890	4.290
PEMEX diesel	3.350	3.970	4.370
Diesel marino	1.536	2.520	3.045
Turbosina	1.073	2.211	2.412
Gasoleo	3.350	3.970	4.370
Combustóleo	0.670	1.137	1.292

Fuente: elaborada con datos de PEMEX Gas y Petroquímica Básica, PEMEX Refinación y Secretaría de Energía (pesos por litro).

4.2. Prospectiva de Oferta – Demanda de petrolíferos, 2001-2010

De acuerdo a las proyecciones de demanda, y de continuar con el perfil de oferta trazado, entre el 2006 y el 2010 la capacidad interna será insuficiente para satisfacer la expansión



del consumo. El alcance de plan de PEMEX será limitado, pues a pesar de la magnitud de las inversiones previstas en materia de refinación [082], el déficit de petrolíferos no será eliminado a partir del 2006.

La oportunidad en las decisiones de inversión es fundamental dando los plazos de maduración que tienen estos proyectos, cuya duración es de 3 a 4 años, por lo que de estar en posibilidades de iniciarlo en el 2002 entraría en operación después del 2006.

Resulta fundamental contar con recursos para apoyar el desarrollo sólido y competitivo de la industria con el fin de adaptarse a las condiciones prevalecientes en el mercado internacional de seguridad y tecnología.

Tal como ocurrió entre 1995 y el 2000, entre el 2006 y el 2010 el país nuevamente será deficitario en petrolíferos [083]. En el futuro previsible, una acentuada dependencia de las importaciones podrá tener los siguientes efectos negativos para el país:

- Transferencia de recursos al exterior por la compra de gasolina y combustóleo importados.
- Restara capacidad de maniobra ante posibles eventos inusitados que limiten la oferta o eleven los precios de los petrolíferos en el ámbito internacional.
- No permitirá aprovechar todo el potencial de nuestras reservas de crudo pesado tipo Maya.

Demanda nacional

De acuerdo con las estimaciones de las ventas internas de petrolíferos, la gasolina será el principal energético demandado en el ámbito nacional. Su participación al final del periodo de estimación se ubicará en 52.8% de las ventas internas totales de petrolíferos, con un crecimiento promedio anual de 3.0%, (véase tabla 22).



Tabla 22. Ventas internas de gasolinas por región, 2001-2010.

(miles de barriles diarios)

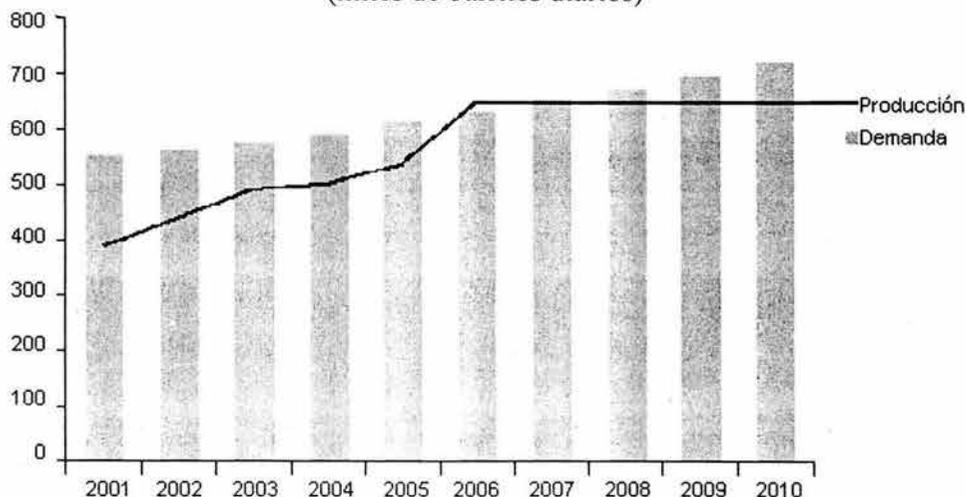
REGIÓN	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	TMCA
Total	551.8	559.6	570.7	589.7	610.6	632.3	651.3	671.8	694.4	718.8	3.0
Noroeste	68.9	70.0	71.5	74.1	76.9	79.8	82.3	85.0	87.9	91.2	3.2
Noreste	102.1	103.4	105.9	110.1	114.6	119.4	123.3	127.6	132.1	136.9	3.3
Centro-Occidente	125.3	127.1	129.6	134.0	138.8	143.9	148.3	153.1	158.4	164.1	3.1
Centro	179.6	182.2	185.8	191.8	198.2	204.9	210.8	217.1	224.0	231.5	2.9
Sur-Sureste	75.9	77.0	77.9	79.7	82.1	84.3	86.6	89.1	92.0	95.1	2.6

Fuente: IMP, con base en información de PEMEX Corporativo.

El cumplimiento con las normas de calidad más estrictas y los mayores niveles de producción previstos sólo podrán ser factibles por medio de importantes transformaciones y cambios tecnológicos en la estructura productiva del SNR.

Con base en lo anterior, y considerando la disponibilidad de crudo Maya, así como los proyectos de reconfiguración y la nueva capacidad, la oferta nacional de gasolinas en el periodo 2001-2010 mantendrá una tasa media de crecimiento anual del 5.3%, incluyendo las transferencias de la Cangrejera, cuya evolución se muestra (véase figura 31).

Figura 31. Gráfica de Evolución de la oferta y demanda nacional de gasolinas, 2001-2010 (miles de barriles diarios)



Fuente: IMP con base en información de PEMEX Refinación.



Balance de gasolinas

La oferta total de gasolinas estimada para el año 2011 se prevé que será de 743.9 mbd, en donde se espera que la oferta nacional aporte 87.5% y las importaciones 12.5%. Con la reconfiguración del SNR se podrá aminorar el comportamiento de las importaciones, del año 2002 al 2006, pero a partir del 2007 las importaciones tendrán un incremento constante, por lo que en el último año representan 12.4% de la demanda nacional. No obstante, esta participación disminuye comparado con 25.2% de lo que representaban en el 2002 (véase tabla 23).

Tabla 23
Balance nacional de gasolinas, 2001-2010
(miles de barriles diarios)

CONCEPTO	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	TMCA
Oferta total	564.4	581.3	589.4	591.9	611.9	660.1	668.6	673.1	695.7	720.1	2.4%
Nacional	387.8	439.9	488.1	496.5	526.2	650.7	651.1	649.3	650.6	650.7	5.3%
Cadereyta	63.7	83.0	90.8	87.4	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	4.5%
Madero	22.8	41.0	60.8	72.0	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	73.5	12.4%
Tula	101.8	101.0	106.4	106.0	111.0	111.0	111.0	111.0	111.0	111.0	0.9%
Salamanca	54.5	60.1	65.3	62.7	64.7	64.8	64.8	64.7	64.8	64.8	1.7%
Minatitlán*	55.1	59.8	65.5	64.2	74.4	109.9	109.7	109.7	109.7	109.5	7.1%
Salina Cruz	89.8	95.0	99.2	104.2	103.7	128.6	129.0	127.5	128.8	129.3	3.7%
Nueva capacidad de refinación	-	-	-	-	-	64.0	64.1	64.0	63.9	63.7	
Externa ¹	176.7	141.4	101.4	95.3	85.7	9.4	17.5	23.8	45.1	69.4	-6.3%
Demanda total	561.7	574.2	572.9	592.1	611.9	660.1	668.6	673.1	695.7	720.1	2.8%
Nacional	552.7	560.5	572.0	591.0	611.9	633.6	652.6	673.1	695.7	720.1	3.0%
Ventas internas	551.8	559.6	570.7	589.7	610.6	632.3	651.3	671.8	694.4	718.8	3.0%
Autoconsumos de Pemex	0.9	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	3.5%
Externa ²	9.0	13.6	0.9	1.1	-	26.5	16.0	-	-	-	

* Incluye componentes para mezclado de gasolinas de la Cangrejera.

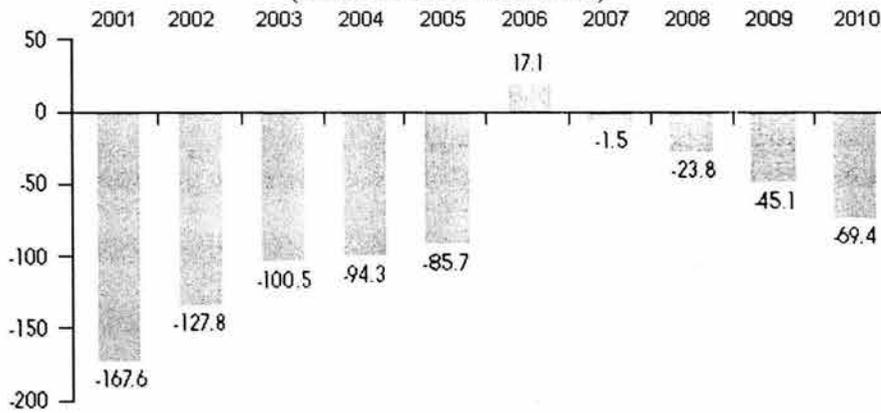
1 Incluye gasolina de maquila para el periodo 2001-2002.

2 Incluye: gasolina de alto octano (PEMEX Magna o Premium), así como gasolina de bajo octano que se destina a países con bajo nivel de industrialización y escasas restricciones ambientales (Nigeria y Cuba entre otros).



Fuente: IMP, con información de PEMEX Corporativo, PEMEX Refinación y SENER.

Figura 32. Gráfica de Saldo del comercio exterior de gasolinas, 2001-2010. (miles de barriles diarios)



Fuente: IMP, con base en información de CFE, PEMEX Corporativo y PEMEX Refinación.

Diesel

La magnitud de las importaciones de este petrolífero mantendrá una postura conservadora e incluso en algunos años el país se ubicará en un papel de exportador neto del producto.

Sin embargo, en los años 2009 y 2010 se manifestará un saldo negativo en la balanza comercial, en vista de que se esperen importaciones de un nivel de 136.6 mbd y 38.6 mbd, respectivamente (véase figura 33).

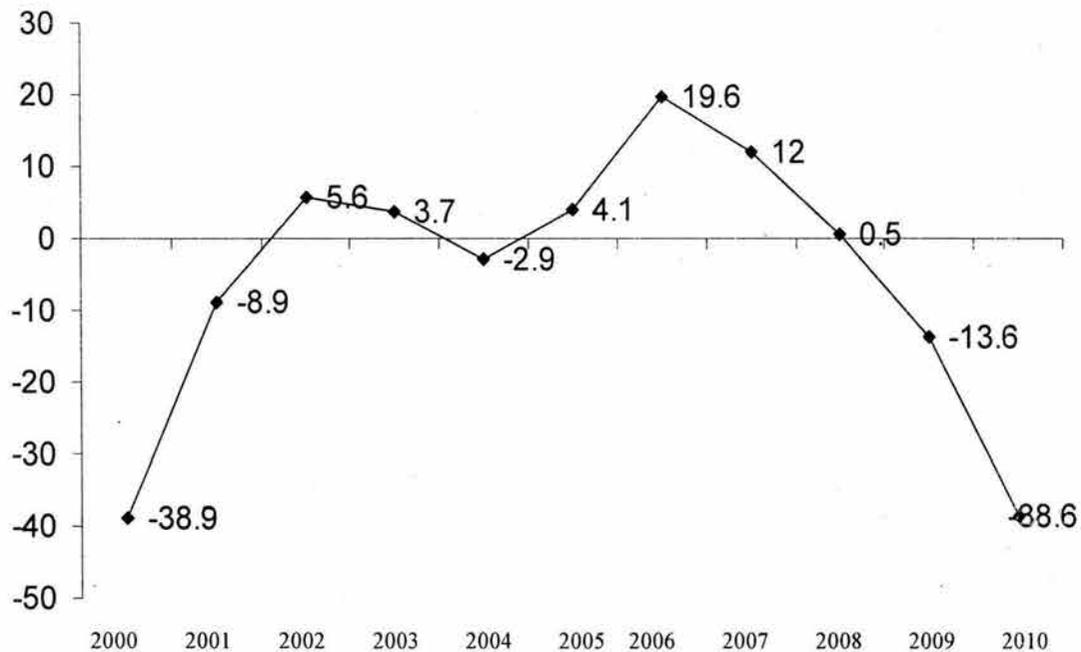
A partir del año 2000, la oferta nacional crecerá a un ritmo medio de 4.0% anual, llegando a un nivel de 391.3 mbd al final de periodo de proyección; esta cifra será una consecuencia clara del desempeño en la capacidad de Cadereyta. Asimismo, se adicionara la misma capacidad de refinación a partir del 2006, la cual aportará 54 mbd de diesel a la oferta nacional.

En la mayor parte del periodo de proyección, la producción nacional supera los requerimientos de consumo de los diferentes sectores de consumo internos; sin embargo, al inicio y al final del periodo de proyección, la producción nacional supera los requerimientos de consumo de los diferentes sectores de consumo internos; sin embargo, al



inicio y al final del periodo de proyección, se recurrirá a las importaciones para hacer frente a la creciente demanda.

Figura 33. Grafica de
Saldo del comercio exterior de diesel, 2000-2010
Escenario base
(miles de barriles diarios)



Fuente: IMP, con base en información CFE, PEMEX Corporativo y PEMEX Refinación.

4.3. Producción de aceite vegetal en México

Debido a la gran variedad de usos de los aceites y grasas vegetales, se ha consolidado como una de las ramas más importantes de la industria mexicana. Se estima que en el 2001 genero productos por un valor de 1,833 millones de dólares, esto es el 4.8 por ciento de la producción agroindustrial total.

Esta industria cobró importancia a partir de la década de los 60's con el uso de la soya como principal fuente de aceites vegetales, impulsando a la industria aceitera a nivel

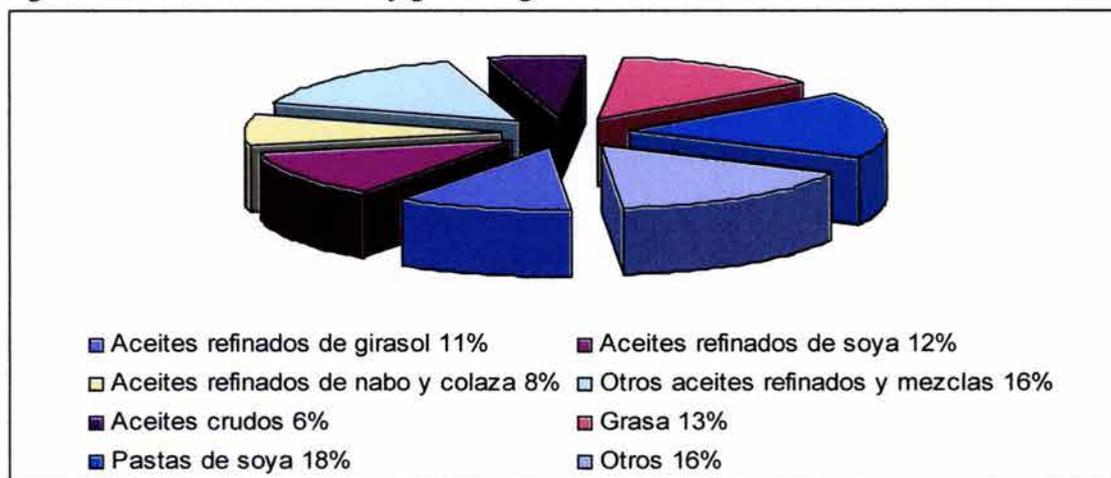


nacional, que a la fecha ha logrado una capacidad instalada de 580 ton/día para extraer y refinar aceite, lo que significa 211 700 ton/año.

De acuerdo a la figura 34 sobre sale la producción de aceites refinados, que representan el 47% de la producción de esta industria destacando principalmente el de soya 12%, girasol 11% y nabo o canola 8%.

México es deficitario en la producción de granos oleaginosos (insumo básico para la industria), por lo que a pesar de la importante capacidad instalada, tiene que importar el 59% de las semillas, granos y oleaginosas que emplea. Esto es el 98% de la canola, 88% de la palma, 75 por ciento de la linaza, 71% del girasol y 49 % de la soya, por mencionar solo algunos. Esto hace una industria altamente dependiente de los mercados internacionales de semillas oleaginosas.

Figura 34. Producción de aceites y grasas vegetales comestibles en México Promedio 1999-2001



Fuente: Agroenlinea.com con datos de INEGI, 2001.

La industria aceitera se clasifica de acuerdo a la diversidad de procesos tecnológicos con que cuenta para poder obtener una variedad de productos finales, de esta manera, se diferencian cuatro grupos de industrias:

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



- Industrias que solamente realizan la molienda para obtener aceites crudos y pastas. Localizadas principalmente en las zonas productoras de semillas oleaginosas y en las que también existe una demanda de pastas para la producción de alimentos balanceados.
- Industrias que integran la extracción y la refinación. Ubicadas en los centros de consumo más importantes. La mayoría no son autosuficientes en la producción de aceite crudo por lo que recurren a la importación.
- Industrias que solamente obtienen productos finales, sin integrar la extracción. Dependen en su totalidad del abastecimiento de aceite crudo o refinado de otras industrias y se localizan en los centros de consumo.

Asimismo, la distribución geográfica de la producción se basa principalmente en la cercanía que guardan estas entidades con respecto a las zonas productoras de semillas oleaginosas más importantes, así como de los principales centros comercializadores. De esta manera, poco más del 50% de las entidades del país cuentan con una o más plantas de extracción o refinación de aceite vegetal, pero el 82% de la planta productiva se encuentra en nueve estados: Distrito Federal, Jalisco, Sinaloa, Sonora, Nuevo León, Coahuila, México, Tamaulipas y Yucatán.

En los últimos años, la industria nacional sufrió un fuerte deterioro como consecuencia de los precios de los aceites en los mercados internacionales, los cuales significan una competencia drástica para la producción nacional. De 1994 al 2001 ha acumulado un decremento de 7.5%, al pasar de un valor de 2,036 millones de dólares a 1,833 en ocho años.



Con respecto al sector externo, las importaciones de aceite vegetal representan el 33% del consumo total, lo que hace a esta industria altamente dependiente de los mercados internacionales tanto de oleaginosas como de aceites.

En las importaciones totales de aceite, el 48% se refiere a aceite en bruto de soya, girasol y cártamo, las cuales se estiman alrededor del 62% del volumen total exportado en el 2001.

4.4. Propuesta económica en la implantación de una planta productora de biodiesel

Para determinar el costo de producción del biodiesel, se tomará como modelo, el trabajo realizado en 1996 por el Instituto de Economía y Sociología Rural del INTA de Argentina junto con ASA (American Soybean Association), “convenios para el estudio de factibilidad técnica y económica para el desarrollo del biodiesel” [084][085].

La transformación del aceite de soya en biodiesel, rinde en volumen el 99%, y para la molienda del grano de soya, el rendimiento en aceite es del 18%. Se infiere que por cada tonelada de soya se obtienen 180 L de aceite y con este aceite se obtienen 178 L de biodiesel puro. Bajo estas condiciones se presenta lo siguiente:

El modelo de planta es para una industria que tiene una capacidad de molienda de 500 toneladas por día de soya y que dedica la totalidad del aceite producido a la fabricación de biodiesel. Esto significa una molienda anual de 182,500 toneladas, en el apartado 4.3 estos valores se encuentran dentro de la capacidad de molienda que presentan las industrias mexicanas de extracción y refinación de aceite.

El costo de inversión inicial para montar la planta, se calcula en \$6 000 000 para lo que se requiere un préstamo bancario con amortización anual a 10 años y un interés del 15% anual directo. Los impuestos se calculan en base a los pagados por una empresa en general, como



el inmobiliario (1% sobre valor) e ingresos brutos (1% sobre ventas), y los nacionales como activos o renta presunta (1% sobre valor activos) e impuestos a las ganancias (35% sobre ganancias netas).

No se mide el calculo del IVA por que se considera que es de efecto neutro, a pesar de algun costo financiero que provenga de la posible demora en la recuperacion de los creditos fiscales. En el calculo de los costos operativos se computan las necesidades de insumos para la producción del biodiesel. De alcohol metílico son necesarios 3 546 000 litros y 49500kg de catalizador.

El costo de energía eléctrica y para la generación de 16 500 toneladas de vapor, mas grandes volumenes de agua refrigerante son tomados en cuenta, igualmente que el personal en relacion con dependencia con su correspondiente costo laboral, emanado de las leyes vigentes en materia previsional y de seguridad social.

Para el mantenimiento de la planta se calcula el 2.3% sobre el capital vendido y para seguros el 1.5%. El costo financiero sobre el capital de trabajo se calcula con una tasa del 18% anual.

Las ventas de subproductos de la planta productora de biodiesel descrita en este modelo, consiste en 3 399 000 litros de glicerina, 429 000 kg de ácidos grasos y 33 000 000 litros de biodiesel.

Finalmente se toma el aceite al precio de mercado que es actualmente de \$226.19/ton, porque no necesariamente la planta de produccion de biodiesel requiere invertir en otra de molienda de soya, sino que es complementaria de aquella.

Es importante tener presente que el rubro principal es el aceite de soya, que a la cotización actual significa un insumo cuyo costo anual es de \$ 7 464 270. Durante los siguientes años



el precio del aceite de soya puede aumentar con lo que producirá un cambio drástico en el costo del producto final.

El costo neto adjudicado al ester de soya, luego de descontar los ingresos provenientes por las ventas de los otros subproductos, es de \$2.3 por litro y se calcula un margen de ganancia por la venta de biodiesel del 30%, por lo que el precio de venta a la salida de planta sería de \$3 por litro. Tomando en consideración el impuesto sobre valor agregado (IVA=15%) y el impuesto especial sobre la producción y servicios (IEPS=50%) el precio final a la salida de la planta sería de \$4.95 por litro. Con estos supuestos el monto de las ventas anuales sería de \$22 824 000, por lo que la renta sería de \$2 671 000 al año y el retorno sobre la inversión (ROI) es de 3.35 años.

4.5. El Protocolo de Kioto

En 1992 durante la Cumbre de Río, los países acordaron la creación de la Convención Marco del Cambio Climático como plataforma para tomar medidas orientadas a resolver la problemática del calentamiento global, iniciando de esta manera una rueda de consultas interdisciplinarias y multilaterales permanentes [086].

En Diciembre de 1997 durante la tercera reunión de las Conferencia de las Partes llevada a cabo en la ciudad de Kioto-Japón, unos 10.000 delegados de más de 100 países asistieron a este evento de gran envergadura en el cual se llegó por consenso a la decisión de aprobar un Protocolo en virtud del cual los países industrializados se comprometían a reducir, para el período entre los años 2008-2012, el total de sus emisiones de gases de efecto invernadero en por lo menos un 5% con relación a los niveles de 1990, confiando en que este



compromiso vinculante produzca una reversión histórica de la tendencia ascendente de las emisiones.

De esta forma, el Protocolo de Kioto separa claramente entre aquellos países que, aceptando la responsabilidad que les compete, se comprometen en reducir las emisiones y aquellos con una responsabilidad muy limitada y casi ajenos a esta situación sin obligación de cumplir con reducciones de emisión. El Protocolo de Kioto consta de 28 artículos y entre las cuestiones que se puede relacionar con los proyectos de Biodiesel, puede destacarse el artículo 12 el cual describe la creación de un Mecanismo para el Desarrollo Limpio.

Mecanismo para un Desarrollo Limpio (MDL)

El MDL se destaca por ser un instrumento que ayudará a los países industrializados a dar cumplimiento a los compromisos y metas de limitación y reducción de las emisiones contraídas en el Protocolo de Kioto. En el marco de este mecanismo, se beneficiarán de las actividades que tengan por resultado reducciones certificadas de las emisiones al recibir inversiones extranjeras y las partes podrán utilizar esas reducciones certificadas para contribuir al cumplimiento de una parte de sus compromisos.

Los proyectos además de su principal objetivo que es ayudar a la mitigación del cambio climático, deben contribuir al desarrollo sustentable, las reducciones tienen que ser medibles y permanentes y los beneficios ambientales tienen que ser adicionales a lo que hubiera ocurrido en ausencia del proyecto. De esta manera, a través del MDL se expande el menú de inversiones y aumentan las tecnologías limpias en países "huéspedes" (host countries) de los proyectos. Estos últimos se quedan con las "inversiones limpiadoras", mientras que el inversor con los certificados de reducción de emisiones. Se contribuye así al crecimiento sustentable en países en vías de desarrollo.



Los proyectos de Biodiesel. Los biocombustibles emiten casi la misma cantidad de dióxido de carbono que los combustibles fósiles, pero a diferencia de estos últimos, el mismo es vuelto a fijar por la masa vegetal a través del proceso de la fotosíntesis. De esta forma se produce un "ciclo de carbono", que hace que el CO₂ quemado y liberado a la atmósfera, vuelva a ser fijado y el ciclo tenga como resultado un balance cero, en lo que a emisiones se refiere, no habiendo acumulación de gases.

El ciclo descrito contrasta notoriamente con lo que sucede con la emisión de CO₂ producido por la quema de los combustibles fósiles en el cual el carbono liberado, fijado hace miles de millones de años, es quemado y vuelto a liberar, causando la acumulando de los mismos en la atmósfera, el efecto invernadero y el calentamiento global.

De esta forma se llega a comprender por qué los proyectos que tengan al Biodiesel como principal producto, ayudarán a reducir la acumulación de gases de efecto invernadero.

A partir del Protocolo de Kioto, la externalidad positiva prevaleciente en los biocombustibles será valorada monetariamente y da comienzo a la creación de un nuevo mercado, el de los certificados de reducción de emisiones.

La compra-venta de los mismos mejorará la performance económica de los proyectos de Biodiesel al agregarles un nuevo subproducto (las reducciones de emisiones) para comercializar, donde su precio se regirá libremente por la oferta y la demanda.

El incremento de rentabilidad de los proyectos de Biodiesel como consecuencia de la valoración económica de sus beneficios ambientales a través del MDL del Protocolo de Kioto, abre una nueva perspectiva ambiental mientras que alienta la llegada de inversores externos, quienes demandarán certificados de reducciones de emisiones.



Si se asumiera que 1 tonelada de diesel libera a la atmósfera 3.11 toneladas de dióxido de carbono, el reemplazo de la misma por una 1 tonelada de B100 (Biodiesel puro) estaría reduciendo emisiones en un nivel de 3.11 toneladas de CO₂, a través del ciclo de carbono descrito anteriormente.

Una planta de Biodiesel que elabora y vende 50.000 toneladas/año de B100, ayudaría a reducir las emisiones de dióxido de carbono en 150.000 toneladas aproximadamente en el mismo período. Esto se debe a que el Biodiesel reemplaza el uso del diesel y plantea un escenario en que, gracias a ese proyecto, se evitó el uso de 50.000 toneladas de diesel y sus correspondientes emisiones.

Cuando el Protocolo de Kioto sea ratificado (solo lo han hecho 37 países y lo tienen que hacer 55 representando al menos el 55% del total de emisiones de 1990), la cantidad de reducciones tendrá valor económico y por consiguiente la rentabilidad de los proyectos de Biodiesel tenderá a aumentar.

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

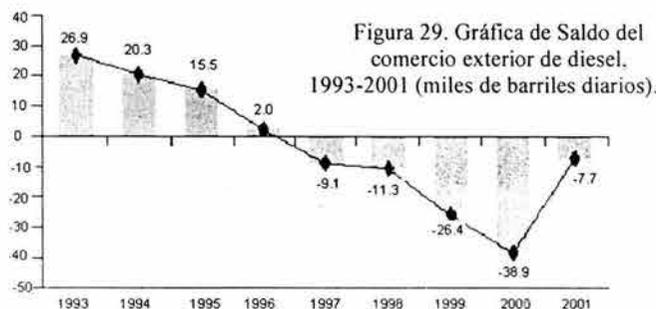


ANÁLISIS DE RESULTADOS

A lo largo del presente trabajo se logró una posible reducción de la dependencia que hay sobre el consumo de combustibles derivados del petróleo, mediante la producción del combustible alternativo Biodiesel. Teniendo en cuenta el papel importante que juegan los energéticos, ya que estos permiten obtener avances considerables en el desarrollo de diversos sectores de la economía de una nación.

Por lo anterior, se precisó un planteamiento del sector energético con el objeto de apoyar la diversificación en el medio ambiente e indudablemente en la economía nacional, y no caer en el error de quedar en un país importador de materia prima; por lo tanto es muy importante buscar garantías en el suministro de energéticos para generaciones futuras.

Se considera que el diesel todavía es un recurso abundante pero llegará un día en que el petróleo y sus derivados se habrán agotado, debido a esto en el capítulo cuatro se describen las perspectivas de los combustibles en México, de acuerdo a la perspectiva de Oferta – Demanda de petrolíferos 2006-2010, la capacidad interna será insuficiente para satisfacer la expansión del consumo. El alcance de PEMEX estará limitado y México será deficitario en petrolíferos, ya que en el futuro previsible, una acentuada dependencia de las importaciones podrá tener efectos negativos para México, como la transferencia de recursos al exterior por la compra de gasolina y diesel. Se muestra en el capítulo cuatro que el desempeño de la producción nacional de diesel para satisfacer la demanda interna comienza a mostrar desequilibrios a partir de 1997 esto se puede ver en la figura 29.





Sin embargo en los años 2009 y 2010 se manifestará un saldo negativo en la balanza comercial, en vista que se esperan importaciones de un nivel de 136.6 mbd y 38.6 mbd, respectivamente, como esta planteado en el capítulo cuatro, Prospectiva de Oferta – Demanda de petrolíferos, 2001-2010. Por lo que hora tras hora la figura del Biodiesel agranda su posible consumo.

En cuanto a los métodos de obtención de Biodiesel (Dilución, Microemulsión, Transesterificación y Pirólisis), que se presentan en el capítulo dos; los problemas con sustituir o modificar los aceites vegetales y las grasas animales por el combustible diesel, están principalmente asociados con sus propiedades físicas, por mencionar algunas: viscosidad alta, sólidos a temperatura normal, punto nebuloso y número de cetano, esto se puede ver en la siguiente tabla.

Tabla 24. Comparación de las propiedades de los diferentes métodos de obtención del Biodiesel con respecto al diesel.

Propiedades	ASTM No.	Diesel	Biodiesel			
			Transesterificación	Dilución	Microemulsión	Pirólisis
Viscosidad (cSt)	D445	2.39	4.08	4.88	11.2	10.2
No. Cetano	D613	45.8	46.2	NA	NA	43
Punto nebuloso	D2500	-19	2	NA	NA	NA

Por lo tanto los métodos de Dilución, Microemulsión y Pirólisis, presentan en sus propiedades físicas, viscosidades altas en comparación con transesterificación y el diesel, por tal motivo son descartados ya que causan problemas en el motor, como incrustaciones en los inyectores, depósitos de carbono y aumento de la viscosidad en el aceite.

El método normalmente usado es transesterificación debido a sus propiedades similares al combustible diesel, entre sus muchas ventajas se puede citar su impacto notorio en la reducción de emisiones nocivas, producto de la combustión. Además posee excelente poder de lubricación, lo que permite su utilización como aditivo, lubricante. A esto se suma la



posibilidad de utilizarlo en mezclas con diesel común en cualquier proporción, así como su elevada biodegradabilidad.

Se pudieron apreciar las características de los motores que se presentó en el capítulo tres, el diesel en cuanto a su aprovechamiento en el motor de combustión interna, sigue siendo superior al Biodiesel tan solo del 4 al 11% en la potencia, cabe mencionar que las diferencias son mínimas en los demás parámetros.

En tanto a México las posibilidades de elaboración y uso, se vería beneficiado en el impacto ambiental, lo que hace recomendable la gestión de promover su elaboración y uso lo mas intensivo posible en la medida de su factibilidad económica.

Considerando al estudio económico, es importante considerar la realización de plantas modulares, para crecer en un futuro, a un costo para que las mismas resulten marginales respecto de alguna alternativa de retorno de inversión. Teniendo el ritmo de evolución de las plantas modulares de Biodiesel.

Debe tenerse muy presente la actitud que en un momento dado pueda tener el cambio que significa poner en acción nuevas fuentes de energía, y se tiene que tomar en cuenta varios aspectos importantes, de los cuales, la producción de granos oleaginosas como girasol, soya, canola, colaza etc., al igual que la producción de aceite vegetal en México tal que no sea altamente dependiente de los mercados internacionales de semillas oleaginosas y aceites vegetales, como se indica en el capítulo cuatro en la producción de aceites vegetales en México.



CONCLUSIONES

El estudio del Biodiesel permitió mostrar la importancia que presenta la introducción de este combustible para el México de hoy, como fuente alterna de energía, así como la aplicación de fuentes alternas de energía a partir de productos agrícolas, oleaginosas, como girasol, soya, canola, colza etc. En los sectores socio económicos, establecería la creación de un nuevo mercado de enorme potencial de crecimiento, dando una salida a los productores de la producción primaria (agrícola: siembra y recogida) e impulsando a un mayor crecimiento en las industria: aceitera, petrolera (mezclado y distribución de B20), química (transesterificación), así como la aportación de la salida de residuos compuestos por aceite y grasa de restaurante, para satisfacer la demanda que tendrá el futuro mercado, logrando un mayor impulso a la industria de la transformación, al igual que, tener una aportación a la prospectiva de oferta – demanda de petrolíferos para cubrir esos huecos de importación en gasolina y diesel, que se indican en el capítulo cuatro y no ser deficitario en petrolíferos.

La finalidad del Biodiesel es proporcionar satisfactores en la reducción de emisiones contaminantes en comparación con el diesel derivado del petróleo. Si bien todavía el Biodiesel es un combustible más caro que el diesel, se deben poner en la balanza todos los beneficios que aparejan al uso de biocombustibles; quizás el peso más seguro y económico sea la utilización de las mezclas B20, o su uso como aditivos en pequeñas dosis, siendo esto el trampolín que multiplique el uso del Biodiesel.

Puede destacarse una serie de conclusiones generales del presente trabajo. A saber:

- Las bajas emisiones de combustión convierten al biodiesel en una alternativa atractiva para ciudades con problemas de contaminación severos, o ambientes frágiles (como Parques Nacionales).



Tabla 8. Reducción de emisiones contaminantes

Emisión	B100 (Biodiesel puro) [%]	B20 (mezclado con diesel) [%]
Monóxido de carbono	-43.2	-12.6
Hidrocarburos	-56.3	-11.0
Partículas suspendidas	-55.4	-18.0
Oxido Nitroso	-5.8	+1.2
Emisiones toxicas	-60 - -90	-12 - -20
Mutaciones	-80 - -90	-20

Fuente: Biodiesel for the Global Enviroment. USA, 2002

- Las extensas pruebas realizadas en todo el mundo con éste combustible demuestran que el mismo puede llegar hacer competitivo con el diesel, y representa una de las alternativas más viables en el campo de las energías renovables.

Producción de Biodiesel en Europa y U.S.A.,1999.

	PLANTAS EN OPERACIÓN		PLANTAS EN CONSTRUCCIÓN [Toneladas/año]
	Plantas a pequeña escala [Toneladas/año]	Plantas Industriales [Toneladas/año]	
Bélgica		120,000	
Dinamarca			30,000
Holanda	6,000	60,000	150,000
Francia	1,000	320,000	
Italia		100,000	570,000
Irlanda		30,000	
Austria	6,000	20,000	
Republica Checa		45,000	
USA	3,000	75,000	

Fuente: Korbitz, 1999.

- La simplicidad del proceso de producción torna al Biodiesel una alternativa interesante para el autoabastecimiento de combustible de empresas agropecuarias productoras de oleaginosas.



- El aceite de cocina usado es actualmente desechado o vendido a precios muy bajos para su reutilización, y su aprovechamiento para su conversión en Biodiesel debe ser estudiado tanto por las implicaciones ambientales (reciclaje) como por su utilidad en términos económicos.

Finalmente, este trabajo busca hacer conciencia de la situación que se vive actualmente en México, en cuanto al rezago en la utilización de tecnologías alternativas para la producción de energía. Se recomienda aumentar la investigación del tema tratado, con el fin de encontrar, nuevas alternativas en la disminución de los costos de generación en comparación con el petrodiesel, así como la comparación de energías alternativas y el proceso de BIODIESULFURACIÓN de diesel Vs. Biodiesel, al igual que nuevas tecnologías aplicables al proceso, así como la optimización de los parámetros a controlar, tendientes a una mejor producción de Biodiesel.

**BIBLIOGRAFÍA:**

- 001.-Lang et al., 2001a. X. Lang, A.K. Dalai, M.J. Reaney and P.B. Hertz, Preparation and evaluation of vegetable oil derived biodiesel esters as lubricity additives. *Tribotest Journal* 8 (2001), pp. 131–150.
- 002.-H.T.C. Machacon, S. Shiga, T. Karasawa and H. Nakamura, Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with coconut-oil fuel blend. *Biomass and Bioenergy* 20 (2001), pp. 63–69.
- 003.-E.G. Shay, Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy* 4 (1993), pp. 227–242.
- 004.-R. Altin, S. Cetinkaya and H.S. Yucesu, The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Convers. Manage.* 42 (2001), pp. 529–538.
- 005.-R.J. Crookes, F. Kiannejad and M.A.A. Nazha, Systematic assessment of combustion characteristics of biofuels and emulsions with water for use as diesel engines fuels. *Energy Convers. Manage.* 38 (1997), pp. 1785–1795.
- 006.- Evans J. Power to the people. *Chem Britain* 2000;August:30–3.
- 007.-R.M. Mackay and J. Probert, Forecasting the United Kingdom's supplies and demands for fluid fossil-fuels. *Appl. Energy* 69 (2001), pp. 161–189.
- 008.- D.J. Wubbles, A. Jain, J. Edmonds, D. Harvey and K. Hayhoe, Global change: state of the science. *Environ. Pollut.* 100 (1999), pp. 57–86.
- 009.- D. Kessel, Global warming-facts, assessment, countermeasures. *J. Petrol. Sci. Eng.* 26 (2000), pp. 157–168.
- 010.- Ros, J; Nadal, J, Llimona, X; Arreche, A. & Reguero, M. Enciclopedia de la naturaleza y del medio ambiente. Barcelona. (1992), pp. 5-32.



- 011.- Ranses et al., 1999. A.R. Ranses, L.K. Glaser and J.M. Price, Potential biodiesel markets and their economics effect on the agricultural sector. *Indust. Crop Prod.* 9 (1999), pp. 151–162.
- 012.-American petroleum institute (API), National Petrochemical & Refiners Association (NPRA) U.S. Department of Energy (DOE) Technology Roadmap for the Petroleum Industry.2000.
- 013.-Körbitz, W., 1999. Biodiesel production in Europe and North American, an encouraging prospect. *Renew. Energy* 16, pp. 1078–1083.
- 014.- A. Louwrier, Biodiesel: tomorrows liquid gold. *Biologist* 45 (1998), pp. 17–21.
- 015.- Biodiesel Production Technology, <http://www.biodiesel.org/reprts/Gen-004>
- 016.- G. Antolín, F.V. Tinaut, Y. Briceño, V. Castaño, C. Pérez and A.I. Ramírez. *Bioresour. Technol.* 83 (2002), p. 111.
- 017.- ASTM Designation: PS 121-99, Goering, W. Schwab, J. Daugherty, H. Pryde and J. Heakin, Fuel properties of eleven vegetable oils. *Trans. ASAE* 25 (1982),pp.1472–1483.
- 018.-H.T.C. Machacon, S. Shiga, T. Karasawa and H. Nakamura, Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with coconut-oil fuel blend. *Biomass and Bioenergy* 20 (2001), pp. 63–69.
- 019.- A.C. Lloyd and T.A. Cackette, Diesel engines: environmental impact and control. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51 (1995), pp. 809–947
- 020.- Korbitz W. The technical and environmental properties of biodiesel. Proceedings of New Directions for Agriculture Conference. Aberdeen, UK; 1994, p. 1–6.



- 021.-Holman C, Fergusson M, Mitchell C. Road transport and air pollution future prospects. Rees Jefreys Road Fund transport and Society. Discussion paper 25. Oxford, UK, 1991.
- 022.-Srivastava and Prasad, 2000. A. Srivastava and R. Prasad. *Renew. Sust. Energy Rev.* 4 (2000), pp. 111–133.
- 023.-Freedman et al., 1986. B. Freedman, R.O. Butterfield and E.H. Pryde. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986), pp. 1375–1380.
- 024.-Subsecretaria de política energética y desarrollo tecnológico, dirección general de formulación de política energética. *Prospectivas petrolíferas 2002-2011*, pp.25-26.
- 025.- Nagao A. and Yamazaki M. “Lipid of Sunflower Seeds Produces in Japan”. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 60. No.9. (1990), pp. 1654-1658.
- 026.- Afaf Kamal-Eldin. “Variation in Fatty Acid Composition of the Different Lipids in Seed Oils from four Sesamum Species”. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol 71. No.2 (1994), pp.135.
- 027.- Budin John T. and Breene W. M. “Factors Affecting the Shelf Stability of Sunflower Nuts”. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 70. No.5(1993), pp. 493.
- 028.- Nacional Sunflower Association. “Girasol. El favorito desconocido”. *ANIME.* No.2 México, pp. 23-26
- 029.- Campbel E.J. “Sunflower Oil”. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 60 No.2. (1993), pp. 387-392
- 030.- Chow Ching Kuang. *Fatty Acids in Foods and Their Health Implications.* Ed. Marcel Dekker. USA (1997), pp. 237-241.



- 031.- Allen Roberet, et al. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Ed. John Wiley & Sons. 4th Edition. Vol. L. USA (1990), pp. 316-319
- 032.- Guerrero, A. *Cultivos herbáceos Extensivos Madrid*. Mundi- Prensa 5ta. Edición 1992, pp. 25-37
- 033.- Canola Council of Canada. "Canola. El nuevo chico en el barrio". ANIME. No. 1. México, pp. 22-25.
- 034.- Ohlson Ragnar. *Modern Processing of Rapeseed*. J. Am. Oil Chem Soc. Vol. 69. No.3 (1992), pp. 195-198
- 035.- Felipe Luna Bonilla. *El Biodiesel, fuente alterna de energía*. Tesis profesional. Universidad autónoma chapingo. 2002, pp.9-10.
- 036.-Johansen et al., 1996. S.L. Johansen, A. Sivasothy, M.K. Dowd, P.J. Reilly and E.G. Hammond, Low molecular weight organic composition of acid waters from vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73 (1996), pp. 1275–1286.
- 037.- Kusdiana and Saka, 2001b. D. Kusdiana and S. Saka, Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *J. Chem. Eng. Jpn.* 34 (2001), pp. 383–387.
- 038.- Laboratorio de aceites. Centro de investigación regional del norte. (1991) N. Peoria Illinois University, pp. 217-221.
- 039.- Michels and Rosazza, 1999. Michels, P., Rosazza, J., 1999. In: Demain, A., Davies, J. (Eds.), *Methods. Manual Industrial Biotechnology* (Chapter 13), second ed. pp. 165–180.
- 040.- M.W. Formo. In: D. Swern, Editor, *Physical properties of fats and fatty acids* (4th ed.), *Bailey's industrial oil and fat products* vol. 1, John Wiley and Sons, New York (1979), p. 193.



- 041.- Zhang D. Crystallization characteristics, *Anal. Biochem.* 273 (1999), pp. 252-260.
- 042.-T.L. Richard, H.V.M. Hamelers, A.H.M. Veeken and T. Silva, Moisture relationships in composting processes. *Compost. Sci. Utilization* 104 (2002), pp. 286-302.
- 043.-Ma, Fangrui. Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow. Doctorate Thesis. THE UNIVERSITY OF NEBRASKA – LINCOLN 1999.
- 044.-Bartholomew, D., 1981. . *Vegetable oil fuel. JAOCS* 58, pp. 286A-288A
- 045.-ASAE., 1982. Vegetable oil fuels. Proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels. Leslie Backers, editor. ASAE, St Joseph, MI
- 046.- Anon., 1982. Filtered used frying fat powers diesel fleet. *JAOCS*, 59, 780-781
- 047.- Pryde, E.H., 1983. Vegetable oil as diesel fuel: Overview. *JAOCS* 60, pp.1557-1558.
- 048.- Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C. and Pryde, E.H., 1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *JAOCS* 65, pp. 1781-1786.
- 049.-Pryde, E.H., 1984. Vegetable oils as fuel alternatives - symposium overview. *JAOCS* 61, pp. 1609-1610
- 050.- Goering, C.E., Campion, R.N., Schwab, A.W. and Pryde, E.H., 1982. In vegetable oil fuels, proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels, Fargo, North Dakota. *American Society of Agricultural Engineers, St Joseph, MI* 4, pp. 279-286
- 051.- Ziejewski, M., Kaufman, K.R., Schwab, A.W. and Pryde, E.H., 1984. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. *JAOCS* 61, pp. 1620-1626
- 052.- BioTherm™, A System for Continuous Quality, Fast Pyrolysis BioOil September 1, 1999, pp. 4-9.



- 053.- The Production of Chemicals from Fast Pyrolysis Bio-oils, Desmond Radlein, RTI in "Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook", A. Bridgwater et al., CPL Press, 1999.
- 054.- Correspondence from J. Piskorz, Experimental results, May 31, 1999.
- 055.-United States Patent No. 5,728,271 Energy Efficient Liquefaction of Biomaterials by Thermolysis.
- 056.- Nelson, L.A., Foglia, T.A. and Marmer, W.N., 1996. Lipase-catalyzed production of biodiesel. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 73 8, pp. 1191–1195.
- 057.-Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A. and Tominaga, Y., 2001. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 78 2, pp. 703–707.
- 058.-Von Wedel, R., 1999. Technical handbook for marine biodiesel in recreational boats. Prepared for National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, Subcontract No. ACG-7-16688-01 under Prime Contract No. DE-AC36-83CH10093, pp.32
- 059.-Krawczyk, T., 1996. Biodiesel. *INFORM* 7 8, pp. 801–822.
- 060.-Nye, M.J., Williamson, T.W., Deshpande, S., Schrader, J.H. and Snively, W.H., 1983. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary test. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 60 8, pp. 1598–1601.
- 061.-Proceso para la producción de BIODIESEL, Ing. Rodolfo José Larosa. Marzo 2001, pp.3-7
- 062.- Formula de Mike Pelly, Mike makes front-page news in The Seattle Times, September 30, 2002, <http://sitio.de/energia>.
- 063.- Ricardo G. Carlstein. Biodiesel como solución energética. Octubre 2002, pp.3-5.



- 064.- Zhou, Weiyang; Production of sunflower oil ethyl ester for use as a biodiesel fuel. Doctorate Thesis. UNIVERSITY OF TORONTO (CANADA). 2000, pp. 5-9
- 065.- J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez and A. Tejedor, Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels* 16 (2002), pp. 443–450.
- 066.- Zhang, Yi; Design and economic assessment of biodiesel production from waste cooking oil. Doctorate Thesis. UNIVERSITY OF OTTAWA (CANADA). 2002, pp.4-7
- 067.- J., Fischer, J., 1998. Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel processing technologies. Paper presented at the International Liquid Biofuels Congress, Brazil, pp.15
- 068.- Production and testing of ethyl and methyl esters. Peterson C. University of Idaho 1994.
- 069.- A.W. Schwab, M.O. Bagby and B. Freedman, Preparation and properties of Diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66 (1987), pp. 1372–1378 A.W. Schwab, M.O. Bagby and B. Freedman, Preparation and properties of Diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66 (1987), pp. 1372–1378
- 070.- Dougher Rayola: “Pump price Update – How much we pay for gasoline” API Policy Analysis and Statistics Department USA May 2001.
- 071.- Dunn R.:” Biodiesel jet fuels” Agricultural Research Magazine, USDA-ARS, July 2001.
- 072.- Barsic NJ, Humke AL. Performance and emissions characteristics of a naturally aspirated Diesel engine with vegetable oil fuels. SAE Paper No. 810262, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1981.



- 073.- Agarwal, A.K. and Das, L.M., 2001. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *J. Eng. Gas Turbines Power* 123, pp. 440–447.
- 074.- Walton J. "Gas and oil power" Whitehall Press, London, July 1938 Watts W. Et all: "Evaluation of biodiesel fuel and oxidation catalyst in an underground metal mine"
- 075.-Chang, RHI-KAO; Analysis of economic and environmental impact of using biodiesel in the Kansas City Metropolitan area (Air pollution, Missouri, soydiesel, urban environment). Doctorate Thesis. UNIVERSITY OF MISSOURI – COLUMBIA. 1994, pp.4-11
- 076.- Ensayos y análisis en veleros desarrollados por Cytoculture (1997)
- 077.-Caracterización y rendimiento del Biodiesel en tractores agrícolas, concretada en el Instituto de Ingeniería Rural de INTA Castelar y conducida por el Lic. en Maquinaria Agrícola Agustín Onorato, docente de la UADE y el Ing. Agr. Jorge Hilbert, MS, Coordinador del área de investigación y desarrollo del IIRINTA Castelar en septiembre de 2001.
- 078.-Memoria de Labores 2001, Unidad de Planeación Corporativa de Petróleos Mexicanos, PEMEX, México, 2002. Formato digital distribuido en www.pemex.com
- 079.-Anuario Estadístico 2001, Gerencia Corporativa de Evaluación e Información, PEMEX. México, 2002.
- 080.-Indicadores Petroleros de PEMEX, 1996-2002. Petróleos Mexicanos, México.
- 081.-Informe Estadístico de Labores 2001, Unidad de Planeación Corporativa de Petróleos Mexicanos, PEMEX, México, 2002. Formato digital distribuido en www.pemex.com.



- 082.-Prospectiva del Mercado de Gas Natural 2002-2011, Dirección General de Política y Desarrollo Energéticos, Secretaría de Energía, México, 2002.
- 083.-Prospectiva del Sector Eléctrico 2001-2010, Dirección General de Política y Desarrollo Energéticos, Secretaría de Energía, México, 2002.
- 084.-Ungolini J. G. Estudio para determinar la factibilidad técnica y Económica del desarrollo de biodiesel. Santafe 2000, pp. 22-53.
- 085.-Urbanchuk J. "The economic contribution of Biodiesel as an Alternative renewable fuel", ASA-AUS, St. Louis, USA, July 2001, pp.13-35.
- 086.-Ministerio de Relaciones Exteriores, Comercio Internacional y Culto, Ministerio de Medio Ambiente del Canadá y Banco mundial: "Estudio sobre los mecanismos de flexibilización dentro del contexto de la Convención Marco de la Naciones Unidas para el cambio climático y el Protocolo de Kioto.
- 087.-Wörgetter, 1995. M. Wörgetter, Improved Winter Operability with an CFPP-Improved Biodiesel. In: *Proceedings 1st International Conference on Standardisation and Analysis of Biodiesel*, FICHTE / Technical University, Vienna, Austria (1995).
- 088.- Schäfer, 1996. A. Schäfer, Environmental and Health Concerns at Mercedes-Benz. In: *Proceedings Commercialisation of Biodiesel: Environmental and Health Benefits*, University of Idaho, Moscow, USA (1996).
- 089.- Scharmer, 1993. K. Scharmer, Umweltaspekte bei Herstellung und Verwendung von RME. In: *RME Hearing*, Ministry for Agriculture, Vienna, Austria (1993).
- 090.- Schäfer, 1991. A. Schäfer, Pflanzenölfettsäure-Methyl-Ester als Dieselkraftstoffe / Mercedes-Benz. In: *Proceedings Symposium Kraftstoffe aus Pflanzenöl für Dieselmotoren*, Technische Akademie, Esslingen, Germany (1991).



- 091.-Sams, 1996. T. Sams, Use of Biofuels under Real World Engine Operation. In: *Proceedings 2nd European Motor Biofuels Forum*, Joanneum Research, Graz, Austria (1996).
- 092.-Koncar, 1996. M. Koncar, Criteria for the Development and Selection of Low Cost and High Quality Technologies for Biodiesel. In: *Proceedings 2nd European Motor Biofuels Forum*, Joanneum Research, Graz, Austria (1996).
- 093.- Weber, J.A., 1993. The economic feasibility of community-based biodiesel plants. Masters thesis. University of Missouri, Columbia, pp.108
- 094.-Weber, J.A., Van Dyne, D.L., 1994. Macroeconomic effects of a community based biodiesel production system. In: Dale, B.E. (Ed.), *Liquid Fuels, Lubricants and Additives from Biomass. Proceedings of an Alternative Energy Conference*. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MO, pp. 77–84.
- 095.-Reed, T.B., 1993. An overview of the current status of biodiesel. In: National Renewable Energy Laboratory (Ed.), *Proceedings, First Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture, and Industry*, vol. II. NREL, Golden, CO, pp. 797–814.
- 096.-Peterson, C.L., 1993. Commercial process feasibility analysis and bench scale process system design. University of Idaho, Departments of Agricultural Engineering and Chemical Engineering. US Department of Energy Agreement No. DE-B179-93BPO9233. NTIS, Springfield, VA.
- 097.-Peterson, C.L., Feldman, M., Korus, R. and Auld, D.L., 1991. Batch type transesterification process for winter rape oil. *Applied Engineering in Agriculture* 7, pp. 711–716.



- 098.-Noordam, M., Withers, R.V., 1996. Producing biodiesel from canola in the Inland Northwest: An economic feasibility study. Idaho Agricultural Experiment Station Bulletin No. 785. University of Idaho College of Agriculture, Moscow, Idaho, pp.12.
- 099.-Morris, D., Ahmed, I., 1993. Rural Development, Biorefineries and the Carbohydrate Economy. Institute for Local Self-Reliance, Washington, DC.
- 100.-JAYCOR, 1987. Review of Cost Estimates for Two Transesterification Processes. Contract with Oak Ridge National Laboratory. McLean, VA.
- 101.- Hassett, D.J., Uhlir Jr., J.E., 1988. The Design, Construction, and Operation of a Plant to Produce Vegetable Oil Methyl Esters for Use as Diesel Fuel. North Dakota Mining and Mineral Resources Research Institute, Grand Forks, ND, pp. 26.
- 102.-González Gómez ME, Howard – Hildige R, Leaky JJ, Rice B. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. Fuel 2002;81:33-9.
- 103.-Goetz, W. "Evaluation of methyl Soyate/Diesel Blend in a DDC 6V-92TA Engine." (1993) ORTECH International, Mississauga, Ontario Canada: ORTECH Final Rep. No. 93-E14-21/93-E14-36.



Recursos en Internet de producción Biodiesel.

- 1.-Ag Environmental Products, USA. <http://www.soygold.com>, [citado: 8 octubre 2003].
- 2.-American Biofuels Inc, USA. <http://americanbiofuels.com>, [citado: 8 octubre 2003].
- 3.-Australian Renewable Fuels Pty Ltd. <http://www.ausrf.com.au>, [citado: 8 octubre 2003].
- 4.-Biodiesel Industries, USA. <http://www.pipeline.to>, [citado: 9 octubre 2003].
- 5.-Biodiesel International, German <http://www.biodiesel-intl.com>, [citado: 9 octubre 2003].
- 6.-Columbus Foods, USA. <http://www.columbusfoods.com>, [citado: 14 octubre 2003].
- 7.-Ekoil, Slovakia. <http://www.ekoil.sk>, [citado: 14 octubre 2003].
- 8.-Griffin Industries, USA. <http://www.griffinind.com>, [citado: 14 octubre 2003].
- 9.-Ocean Air Environmental, USA. <http://www.oceanairenvironmental.com>, [citado: 15 octubre 2003].
- 10.-Oelmuhel Leer Connemann GmbH& Co. <http://www.biodiesel.de>, [citado: 15 octubre 2003].
- 11.-NOPEC Corporation, USA. <http://www.nopec.com>, [citado: 15 octubre 2003].
- 12.-Pacific Biodiesel, USA. <http://biodiesel.com>, [citado: 17 octubre 2003].
- 13.-Peter Cremer N.A; USA. <http://www.cremer-gruppe.com>, [citado: 17 octubre 2003].
- 14.-Southem States Power, USA. <http://www.sspowerco.com>, [citado: 17 octubre 2003].
- 15.-Stepan Company, USA. <http://www.stepan.com>, [citado: 20 octubre 2003].
- 16.-Twin Rivers Technologies, USA. <http://www.twinriverstechnologies.com>, [citado: 20 octubre 2003].
- 17.-West Central Soy, USA. <http://www.soypower.net>, [citado: 20 octubre 2003].
- 18.-World Energy Alternatives, USA. <http://www.worldenergy.net>, [citado: 20 octubre 2003].



Organizaciones de Biodiesel

- 19.-Alternative Fuels Data Center, USA. <http://www.afdc.doe.gov>, [citado: 21 octubre 2003].
- 20.-American Soybean Association, USA. <http://www.soygrowers.com>, [citado: 21 octubre 2003].
- 21.-Austrian Biofuels Institute, Austria. <http://www.biodiesel.at>, [citado: 21 octubre 2003].
- 22.-Dancing Rabbit, USA. <http://dancingrabbit.org>, [citado: 21 octubre 2003].
- 23.-Journey to Forever, Hong Kong. <http://www.jtforever.org>, [citado: 21 octubre 2003].
- 24.-National Biodiesel Board, USA. <http://www.biodiesel.org>, [citado: 22 octubre 2003].
- 25.-National Renewable Energy Laboratory, <http://www.mel.gov>, [citado: 22 octubre 2003].
- 26.-The Veggie Van, USA. <http://www.veggievan.org>, [citado: 22 octubre 2003].
- 27.-The Office of Transportation Technologies, USA. <http://www.oil.doe.gov>, [citado: 22 octubre 2003].
- 28.-United Soybean Board, USA.<http://www.unitedsoybean.org>, [citado: 22 octubre 2003].



Abreviaturas y Siglas

API	American Petroleum Institute.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
B20	Mezcla, 20% de Biodiesel con 80% de diesel de petróleo.
CFE	Comisión Federal de Electricidad.
CNGM	Costa Norteamericana del Golfo de México.
CONAE	Comisión Nacional para el Ahorro de Energía.
EPA	Environmental Protection Agency.
EU	Estados Unidos.
GDF	Gobierno del Distrito Federal.
GNC	Gas natural comprimido.
IEPS	Impuesto Especial sobre Productos y Servicios.
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo.
IVA	Impuesto al Valor Agregado.
INTA	Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
Índice de Cetano	Es la medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del Diesel y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión este energético en el motor, de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía aprovechable.
mbd	Miles de barriles diarios.
mmtons	Millones de toneladas.
mta	Miles de toneladas anuales.
mtons	Miles de toneladas.
PEP	Pemex Exploración y Producción.
ppm	Partes por millón.
SNR	Sistema Nacional de Refinación.
TAD	Terminales de almacenamiento y distribución.
TMCA	Tasa media de crecimiento anual.



Designation: PS 121 – 99

Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels¹

This standard is issued under the fixed designation PS 121; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption.

1. Scope

1.1 This provisional specification² covers low sulfur biodiesel (B100) for use as a blend component with diesel fuel oils defined by Specification D 975 Grades 1-D, 2-D, and low sulfur 1-D and 2-D.³

1.2 This specification, unless otherwise provided by agreement between the purchaser and the supplier, prescribes the required properties of biodiesel fuel at the time and place of delivery.

1.3 Nothing in this specification shall preclude observance of federal, state, or local regulations which may be more restrictive.

NOTE 1—The generation and dissipation of static electricity can create problems in the handling of distillate fuel oils with which biodiesel may be blended. For more information on the subject, see Guide D 4865.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 93 Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester⁴
- D 130 Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test⁴
- D 189 Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products⁴
- D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)⁴
- D 524 Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products⁴
- D 613 Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil⁵
- D 664 Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration⁴
- D 874 Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives⁴
- D 974 Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration⁴
- D 975 Specification for Diesel Fuel Oils⁴

- D 976 Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels⁴
- D 1266 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)⁴
- D 1796 Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)⁴
- D 2500 Test Method for Cloud Point of Petroleum Oils⁴
- D 2622 Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry⁶
- D 2709 Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge⁶
- D 3117 Test Method for Wax Appearance Point of Distillate Fuels⁶
- D 3120 Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry⁶
- D 3242 Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuel⁶
- D 3828 Test Method for Flash Point by Small Scale Closed Tester⁶
- D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products⁶
- D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products⁶
- D 4294 Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry⁶
- D 4530 Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method)⁶
- D 4737 Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation⁶
- D 4865 Guide for Generation and Dissipation of Static Electricity in Petroleum Fuel Systems⁶
- 2.2 *Government Standards*⁷
- 40 CFR Part 79—Registration of Fuels and Fuel Additives Section 211(b) Clean Air Act

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *biodiesel, n*—a fuel comprised of mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats, designated B100.

¹ This provisional specification is under the jurisdiction of ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.E on Burner, Diesel, and Gas Turbine Fuels.

Current edition approved July 27, 1999. Published September 1999.

² Provisional standards exist for two years subsequent to the approval date.

³ This fuel complies with 40 CFR Part 79.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.01.

⁵ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.04.

⁶ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02.

⁷ Available from Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, DC 20402.

3.1.1.1 *Discussion*—Biodiesel, as defined above, is registered with the US EPA as a fuel and a fuel additive under Section 211(b) of the Clean Air Act. There is, however, other usage of the term biodiesel in the market place. Due to its EPA registration and the wide spread commercial use of the term biodiesel in the US market place, the term biodiesel will be maintained for this specification.

3.1.1.2 *Discussion*—Biodiesel is typically produced by a reaction of a vegetable oil or animal fat with an alcohol such as methanol or ethanol in the presence of a catalyst to yield mono-alkyl esters and glycerin. The finished biodiesel derives approximately 10 % of its mass from the reacted alcohol. The alcohol used in the reaction may or may not come from renewable resources.

3.1.2 *biodiesel blend, n*—a blend of biodiesel fuel with petroleum-based diesel fuel designated BXX, where XX is the volume % of biodiesel.

3.1.3 *biodiesel fuel, n*—synonym for *biodiesel*.

3.1.4 *diesel fuel, n*—a light or middle petroleum distillate fuel.

3.1.5 *free glycerin, n*—a measure of the amount of unbonded glycerin remaining in the fuel.

3.1.6 *total glycerin, n*—the sum of the free glycerin and the glycerin portion of any unreacted or partially reacted oil or fat.

4. Requirements

4.1 The biodiesel specified shall be mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils and animal fats.

4.2 A representative sample obtained using such techniques as Practice D 4057 or D 4177 shall be used for all analysis.

4.3 The biodiesel specified shall conform to the detailed requirements shown in Table 1.

NOTE 2—A considerable amount of experience exists in the US with a 20 % blend of biodiesel, primarily produced from soybean oil, with 80 % diesel fuel (B20). Experience with biodiesel produced from animal fat and other oils is similar. Although biodiesel (B100) can be used, blends of over 20 % biodiesel with diesel fuel (B20) should be evaluated on a case by case basis until further experience is available.

NOTE 3—In certain items of fuel injection equipment in compression ignition engines, such as rotary/distributor fuel pumps and injectors, the fuel functions as a lubricant as well as a source for combustion. Blending biodiesel fuel with diesel fuel typically adds lubricity.

5. Test Methods

5.1 The ASTM test methods identified in the specification are based on those for diesel fuel. These testing methods appear applicable for biodiesel testing. However precision and bias of these methods with biodiesel is unknown and is under evaluation.

5.2 The requirements enumerated in this specification shall be determined in accordance with the following methods.

5.2.1 *Flash Point*—Test Methods D 93, except where other methods are prescribed by law. Test Method D 3828 can also be used. Test Method D 93 shall be the referee method.

TABLE 1 Detailed Requirements for Biodiesel (B100)^A

Property	Test Method ^B	Limits	Units
Flash point (closed cup)	D 93	100.0 min	°C
Water and sediment	D 2709	0.050 max	% volume
Kinematic viscosity, 40°C	D 445	1.9-6.0 ^C	mm ² /s
Sulfated ash	D 874	0.020 max	% mass
Sulfur ^D	D 2622	0.05 max	% mass
Copper strip corrosion	D 130	No. 3 max	
Cetane number	D 613	40 min	
Cloud point	D 2500	Report to customer	°C
Carbon residue ^E	D 4530	0.050 max	% mass
Acid number	D 664	0.80 max	mg KOH/g
Free glycerin	F	0.020 ^G	% mass
Total glycerin	F	0.240 ^G	% mass

^ATo meet special operating conditions, modifications of individual limiting requirements may be agreed upon between purchaser, seller, and manufacturer.

^BThe test methods indicated are the approved referee methods. Other acceptable methods are indicated in 5.3.

^CSee X1.3.1.

^DOther sulfur limits can apply in selected areas in the United States and in other countries.

^ECarbon residue shall be run on the 100 % sample (see 5.2.10).

^FSee Annex 1 for test method. A gas chromatographic technique is being converted to a standard test method.

^GThe test method is under ASTM consideration by Subcommittee D02.04.OL

5.2.2 *Water and Sediment*—Test Method D 2709. Test Method D 1796 may also be used. Test Method D 2709 shall be the referee method.

5.2.3 *Viscosity*—Test Method D 445.

5.2.4 *Sulfated Ash*—Test Method D 874.

5.2.5 *Sulfur*—Test Method D 2622. Test Methods D 1266, D 3120 and D 4294 may also suitable for determining up to 0.05 % sulfur in biodiesel fuels. Test Method D 2622 shall be the referee test method.

5.2.6 *Corrosion*—Test Method D 130, 3 h test at 50°C.

5.2.7 *Cetane Number*—Test Method D 613.

5.2.8 *Cloud Point*—Test Method D 2500. Test Method D 3117 may also be used because the two are closely related. Test Method D 2500 shall be the referee test method.

5.2.9 *Acid Number*—Test Method D 664. Test Method D 3242 or D 974 may also be used. Test Method D 664 shall be the referee test method.

5.2.10 *Carbon Residue*—Test Method D 4530. A 100 % sample shall replace the 10 % residual, with percent residue in original sample reported using the 10 % residual calculation (see X1.9.1). Test Method D 189 or D 524 may also be used. Test Method D 4530 shall be the referee method.

5.2.11 *Total Glycerin*—See Annex A1

5.2.12 *Free Glycerin*—See Annex A1.

6. Workmanship

6.1 The biodiesel fuel shall be visually free of undissolved water, sediment, and suspended matter.

7. Keywords

7.1 alternative fuel; biodiesel fuel; diesel fuel oil; fuel oil; renewable resource; specification

A1. TEST METHOD FOR DETERMINATION OF FREE AND TOTAL GLYCERIN IN B 100 BIODIESEL METHYL ESTERS BY GAS CHROMATOGRAPHY

A1.1 Scope

A1.1.1 This test method provides for the quantitative determination of free and total glycerin in B100 methyl esters by gas chromatography. The range of detection for free glycerin is 0.005 to 0.05 mass %, and total glycerin from 0.05 to 0.5 mass %. This procedure is not applicable to vegetable oil methyl esters obtained from lauric oils, such as coconut oil and palmkernel oil.

A1.1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

A1.1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

A1.2 Referenced Documents

A1.2.1 *ASTM Standards:*

D 4307 Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards⁶

E 355 Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships⁸

E 594 Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography⁸

A1.3. Terminology

A1.3.1 *Definitions:*

A1.3.1.1 This test method makes reference to many common gas chromatographic procedures, terms, and relationships. Detailed definitions can be found in Practices E 355 and E 594.

A1.3.2 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

A1.3.2.1 *biodiesel (B100), n*—fuel comprised of mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats.

A1.3.2.2 *total glycerin, n*—is the sum of free and bonded glycerin.

A1.3.2.3 *bonded glycerin, n*—is the glycerin portion of the mono-, di-, and triglyceride molecules.

A1.4 Summary of Test Method

A1.4.1 The sample is analyzed by gas chromatography, after silyating with N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA). Calibration is achieved by the use of two internal standards and four reference materials. Mono-, di-, and triglycerides are determined by comparing to monoolein, diolein, and triolein standards respectively. Average conversion factors are applied to the mono-, di-, and triglycerides to calculate the bonded glycerin content of the sample.

A1.5 Significance and Use

A1.5.1 Free and bonded glycerin content reflects the quality of biodiesel. A high content of free glycerin may cause problems during storage, or in the fuel system, due to separation of the glycerin. A high total glycerin content can lead to injector fouling and may also contribute to the formation of deposits at injection nozzles, pistons, and valves.

A1.6 Apparatus

A1.6.1 *Chromatographic System*—See Practice D 355 for specific designations and definitions.

A1.6.1.1 *Gas Chromatograph (GC)*—the system must be capable of operating at the conditions given in Table A1.1.

A1.6.1.2 *Column*, open tubular column with a 5 % phenylpolydimethylsiloxane bonded and cross linked phase internal coating. The column should have an upper temperature limit of at least 400°C. Columns, either 10 m or 15 m in length, with a 0.32 mm internal diameter, and a 0.1 µm film thickness have been found satisfactory. Any column with better or equivalent chromatographic efficiency and selectivity can be used. It is recommended that a 2 to 5 metre 0.53 mm high temperature guard column be installed from the injector to the analytical column. This allows the use of autoinjectors and also increases column life.

A1.6.2 *Electronic Data Acquisition System:*

A1.6.2.1 *Integrator or Computer*, capable of providing real time graphic and digital presentation of the chromatographic data is recommended for use. Peak areas and retention times shall be measured by computer or electronic integration.

A1.6.2.2 This device must be capable of performing multi-level internal-standard-type calibrations and be able to calculate the correlation coefficient (r^2) and internal standard calculations for each data set.

A1.7 Reagents and Materials

A1.7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents conform to the specifications of the Committee

TABLE A1.1 Operating Conditions

Injector		
Cool on column injection		
Sample size	1 µl	
Column Temperature Program		
Initial temperature	50°C	hold 1 min
Rate 1	15°C / min to 180°C	
Rate 2	7°C / min to 230°C	
Rate 3	30°C / min 380°C	
Type	Flame ionization	
Temperature	380°C	
Carrier Gas		
Type	Hydrogen or helium	
Flow rate	3 mL/min	
		measured at 50°C

⁸ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02/

on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.⁹ Other grades may be used provided it is first ascertained that the reagent is of sufficient purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

A1.7.2 *n*-Heptane, reagent grade.

A1.7.3 *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltri-fluoroacetamide (MSTFA), reagent grade.

A1.7.4 Pyridine, reagent grade.

A1.7.5 Carrier Gas, hydrogen or helium of high purity. Additional purification is recommended by the use of molecular sieves or other suitable agents to remove water, oxygen, and hydrocarbons. Available pressure must be sufficient to ensure a constant carrier gas flow rate.

A1.7.6 Microlitre Syringes, 100 µl and 250 µl capacity.

A1.7.7 Screw Cap Vials, with polytetrafluoroethylene (PTFE)-faced septa, 10 mL capacity.

A1.8 Preparation of Apparatus

A1.8.1 Install and condition the column in accordance with manufacturer or supplier's instructions. After conditioning, attach column outlet to flame ionization detector inlet and check for leaks throughout the system. If leaks are found, tighten or replace fittings and recheck for leaks before proceeding.

A1.9 Calibration and Standardization

A1.9.1 Preparation of Calibration Standards—Prepare standards using fresh compounds listed in Table A1.2 according to Practice D 4307. Weigh the components directly into the volumetric flasks specified and record the weight to the nearest 0.1 mg. Dilute the volumetric flasks to mark with pyridine. Store the calibration standards in a refrigerator when not in use.

A1.9.2 Standard Solutions—Prepare the five standard solutions in Table A1.3 by transferring the specified volumes by means of microlitre syringes to 10 mL septa vials. Add to each of the five standard solutions 100 µL of MSTFA. Close the vial and shake. Allow the vial to stand for 15 to 20 min at room temperature. Add approximately 8 mL *n*-Heptane to the vial and shake.

⁹ Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole Dorset, U.K., and the United States Pharmacopoeia and National Formulary, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

TABLE A1.2 Stock Solutions

Compound	CAS No.	Approximate Weight (mg)	Volumetric Flask Size (mL)
Glycerin	56-81-5	25	50
1-Mono [<i>cis</i> -9-octadecenoyl]- <i>rac</i> -glycerol (monoolein)	111-03-5	50	10
1,3-Di [<i>cis</i> -octadecenoyl]glycerol (diolein)	2465-32-9	50	10
1,2,3-Tri [<i>cis</i> -octadecenoyl]glycerol (triolein)	122-32-7	50	10
(S) - (-)-1,2,4-Butanetriol	42890-76-6	25	25
1,2,3-Tridecanolylglycerol (tricaprin)	321-71-6	80	10

TABLE A1.3 Standard Solutions

Standard Solution Number	1	2	3	4	5
µL of glycerin stock solution	10	30	50	70	100
µL of monoolein stock solution	20	50	100	150	200
µL of diolein stock solution	10	20	40	70	100
µL of triolein stock solution	10	20	40	70	100
µL of butanetriol stock solution	100	100	100	100	100
µL of tricaprin stock solution	100	100	100	100	100

A1.9.3 Chromatographic Analysis—If using an automatic sampler, transfer an aliquot of the solution into a glass GC vial and seal with a TFE-fluorocarbonlined cap.

A1.9.4 Standardization:

A1.9.5 Analyze the calibration standards under the same operating conditions as the sample solutions. Inject 1 µL of the reaction mixture into the cool on-column injection port and start the analysis. Obtain a chromatogram and peak integration report. For each reference substance, determine the response ratio (rsp_i) and amount ratio (amt_i) for each component using Eq A1.1 and A1.2

$$rsp_i = (A_i / A_s) \tag{A1.1}$$

where:

A_i = area of reference substance, and
 A_s = area of internal standard.

$$amt_i = (W_i / W_s) \tag{A1.2}$$

where:

W_i = mass of reference substance, and
 W_s = mass of internal standard.

Prepare a calibration curve for each reference component by plotting the response ratios (rsp_i), as the y-axis, versus the amount ratios (amt_i), as the x-axis.

A1.9.6 Calculate the correlation coefficient r^2 value for each reference component in the calibration set using Eq A1.3. The r^2 value should be at least 0.99 or greater. If the above criteria for r^2 are not met, rerun the calibration or check instrument parameters and hardware.

$$r^2 = \frac{[\sum xy^2]}{[\sum x^2][\sum y^2]} \tag{A1.3}$$

where:

$$\bar{x} = X_i - x \tag{A1.4}$$

$$\bar{y} = Y_i - y \tag{A1.5}$$

and:

X_i = amt_i ratio data point,
 \bar{x} = average values for all amt_i data points
 Y_i = corresponding rsp_i data points,
 \bar{y} = average values for all rsp_i data points.

A1.9.7 Calibration Functions—For each reference calibration functions are calculated in the form:

$$W_r / W_{is} = b_x \times (A_r / A_{is}) + a_x \tag{A1.6}$$

where:

W_x = weight of reference substance, mg,
 W_{is} = weight of internal standard, mg,
 A_x = peak area of reference substance,
 A_{is} = peak area of internal standard,

b_x = slope of the calibration function, and
 a_x = intercept of the calibration function.

A1.10 Procedure

A1.10.1 Set the instrument operating variables to the values specified in Table A1.1. Weigh to the nearest 0.1 mg approximately 100 mg of sample directly into a 10 mL septa vial. Using microlitre syringes, add exactly 100 μ L of each internal standard and MSTFA. Shake the vials, and allow to set for 15 to 20 min at room temperature. Add approximately 8 mL of n-Heptane to the vial and shake.

A1.10.2 Inject 1 μ L of the reaction mixture into the cool on-column injection port and start the analysis. Obtain a chromatogram and peak integration report.

A1.10.3 *Peak Identification*—Identify peaks by comparison of retention times to the standards. For identification of additional peaks, use the relative retention times given in Table A1.4 and the reference chromatograms given in Fig. A1.1. The mono-, di, and triglycerides are separated according to carbon numbers (CN).

A1.10.4 Monoglycerides consist of the four overlapping peaks with relative retention times (RRT) of 0.76 and 0.83 to 0.86 with respect to the internal standard tricaprin. A pair of peaks, methyl esters with a carbon number of 24, may appear with RRT of 0.80 to 0.82, and should not be included in the calculation of monoglycerides.

A1.10.5 Diglycerides are also primarily separated according to carbon number, but due to varying double bonds in the molecules, baseline resolution of the peaks does not occur. The grouping of 3 to 4 peaks with RRT of 1.05 to 1.09 (CN 34, 36, and 38) shall be attributed to diglycerides. Carbon number also separates triglycerides. Peaks with RRT of 1.16 to 1.31 (CN 52, 54, 56, and 58) should be included in the calculation.

A1.11 Calculation and Report

A1.11.1 After identifying the peaks, measure the areas of the peaks identified as glycerin, mono-, di-, and triglycerides.

TABLE A1.4 Approximate Relative Retention Times

Component	Use Internal Standard	Relative Retention Time
Glycerin	1	0.85
1,2,4 Butanetriol		1.00
Internal Standard 1		
Monopalmitin	2	0.76
Monoolein, monolinolein	2	0.83-0.86
monolinolenin, and monostearin		
Tricaprin		1.00
Internal Standard 2		
Diglycerides	2	1.05-1.09
Triglycerides	2	1.16-1.31

Using the slope and y-intercept of the calibration functions, calculate the mass of each as follows:

A1.11.1.1 *Glycerin:*

$$G = (b_g \times A_g/A_{is1} + a_g) \times W_{is1} \times 100/W \tag{A1.7}$$

where:

- G = mass percentage of glycerin in sample,
- A_g = peak area of glycerin,
- A_{is1} = peak area of Internal Standard 1,
- W_{is1} = weight of Internal Standard 1 in mg,
- W = weight of sample in mg,
- b_g = slope of the calibration function,
- a_g = intercept of the calibration function.

A1.11.1.2 *Individual Glycerides:*

$$G_{li} = (b_{oi} \times A_{gli}/A_{is2} + a_{oi}) \times W_{is2} \times 100/W \tag{A1.8}$$

where:

- G_{li} = mass percentage of individual glycerides in sample,
- A_{gli} = peak area of individual glyceride,
- A_{is2} = peak area of Internal Standard 2,
- W_{is2} = weight of Internal Standard 2, mg,
- W = weight of sample, mg,
- b_{oi} = slope of the calibration function for mono-, di-, or triolein, and
- a_{oi} = intercept of the calibration function for mono, di, or triolein.

A1.11.1.3 *Calculation of Total Glycerin:*

$$\text{total glycerin} = \text{free glycerin} + \text{bound glycerin} \tag{A1.9}$$

where:

- free glycerin = glycerin determined in Eq A1.7,
- bound glycerin = $\Sigma (G_{lM}, G_{lD}, G_{lT})$

where:

- G_{lM} = $0.2591 \times \Sigma$ monoglyceride, mass % determined in Eq A1.8,
- G_{lD} = $0.1488 \times \Sigma$ diglyceride, mass % determined in Eq A1.8, and
- G_{lT} = $0.1044 \times \Sigma$ triglyceride, mass % determined in Eq A1.8.

A1.11.2 Report the free and total glycerin to the nearest 0.001 mass %.

A1.12 Precision and Bias

A1.12.1 *Precision*—The precision of this test method is being determined.

A1.12.2 *Bias*—Since there is no accepted reference material suitable for determining bias for the procedure in this test method, bias has not been determined.

13. Keywords

13.1 biodiesel; free glycerin; Gas Chromatography 4; methyl esters; total glycerin

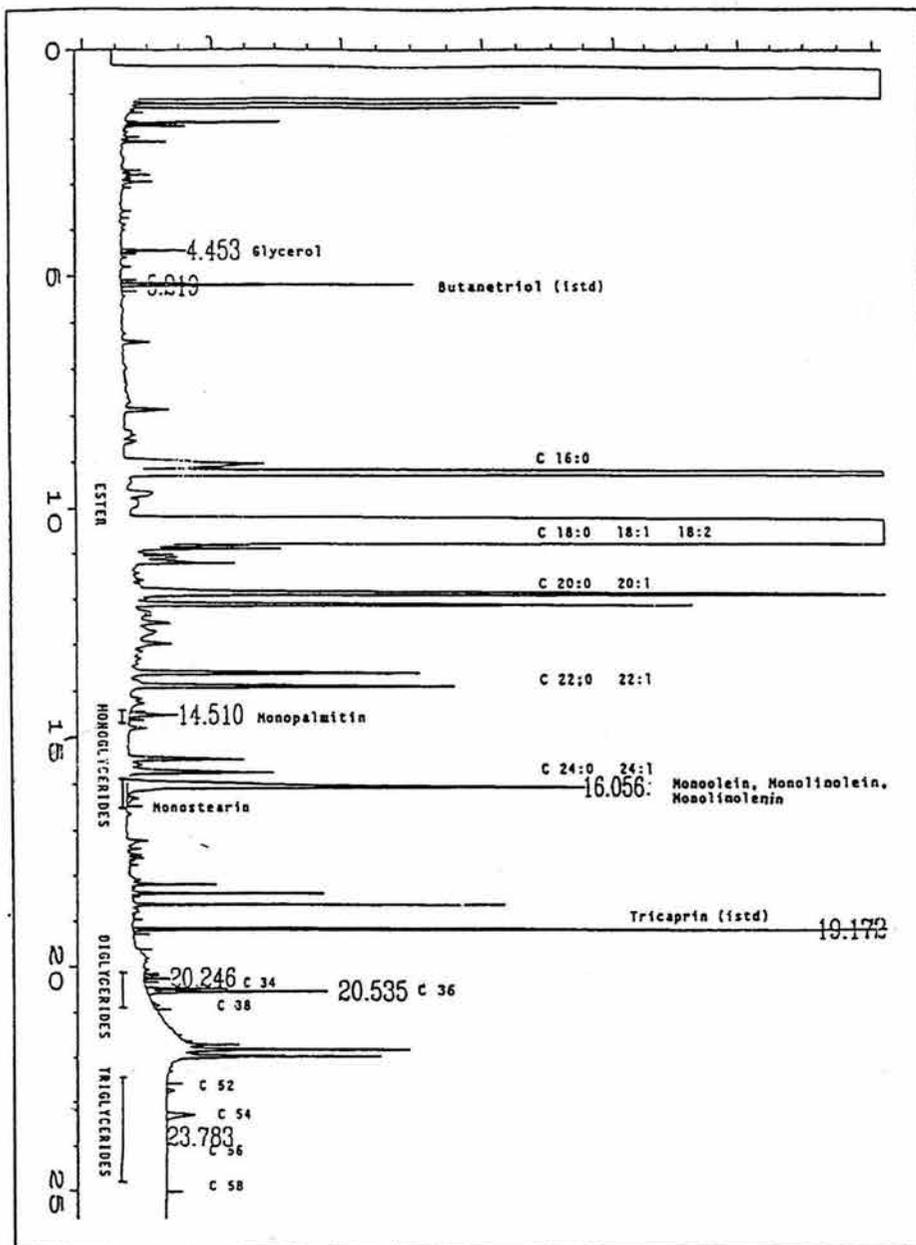


FIG. A1.1 Reference Chromatograms

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

XI. SIGNIFICANT OF PROPERTIES SPECIFIED FOR BIODIESEL FUEL

X1.1 Introduction

X1.1.1 The properties of commercial biodiesel fuel depends upon the refining practices employed and the nature of the

renewable lipids from which it is produced. Biodiesel, for example, can be produced from a variety of vegetable oils or animal fats which produce similar volatility characteristics and

combustion emissions with varying cold flow properties.

X1.2 Flash Point

X1.2.1 The flash point for biodiesel is used as the mechanism to limit the level of unreacted alcohol remaining in the finished fuel.

X1.2.2 The flash point is also of importance in connection with legal requirements and safety precautions involved in fuel handling and storage, and is normally specified to meet insurance and fire regulations.

X1.3 Viscosity

X1.3.1 For some engines it may be advantageous to specify a minimum viscosity because of power loss due to injection pump and injector leakage. Maximum allowable viscosity, on the other hand, is limited by considerations involved in engine design and size, and the characteristics of the injection system. The upper limit for the viscosity of biodiesel (6.0 mm²/s at 40°C) is higher than the maximum allowable viscosity in Specification D 975 Grade 2-D and 2-D low sulfur (4.1 mm/s at 40°C). Blending biodiesel with diesel fuel close to its upper limit could result in a biodiesel blend with viscosity above the upper limits contained in Specification D 975.

X1.4 Sulfated Ash

X1.4.1 Ash-forming materials may be present in biodiesel in three forms: (1) abrasive solids, (2) soluble metallic soaps, and (3) unremoved catalysts. Abrasive solids and unremoved catalysts can contribute to injector, fuel pump, piston and ring wear, and also to engine deposits. Soluble metallic soaps have little effect on wear but may contribute to filter plugging and engine deposits.

X1.5 Sulfur

X1.5.1 The effect of sulfur content on engine wear and deposits appears to vary considerably in importance and depends largely on operating conditions. Fuel sulfur can also affect emissions control systems performance and various limits on sulfur have been imposed for environmental reasons.

X1.6 Copper Strip Corrosion

X1.6.1 This test serves as a measure of possible difficulties with copper and brass or bronze parts of the fuel system. The presence of acids or sulfur-containing compounds can tarnish the copper strip, thus indicating the possibility for corrosion.

X1.7 Cetane Number

X1.7.1 Cetane number is a measure of the ignition quality of the fuel and influences white smoke and combustion roughness. The cetane number requirements depend on engine design, size, nature of speed and load variations, and on starting and atmospheric conditions.

X1.7.2 The calculated cetane index, Test Methods D 976 or D 4737, may not be used to approximate the cetane number

with biodiesel or its blends. There is no substantiating data to support the calculation of cetane index with biodiesel or biodiesel blends.

X1.8 Cloud Point

X1.8.1 Cloud point is of importance in that it defines the temperature at which a cloud or haze of crystals appears in the fuel under prescribed test conditions which generally relates to the temperature at which crystals begin to precipitate from the fuel in use. The cloud point of biodiesel and its impact on the cold flow properties of the resulting blend should be monitored by the user to ensure trouble free operation in cold climates. For further information, consult Appendix X4 of Specification D 975.

X1.9 Carbon Residue

X1.9.1 Carbon residue gives a measure of the carbon depositing tendencies of a fuel oil. While not directly correlating with engine deposits, this property is considered an approximation. Although biodiesel is in the distillate boiling range, most biodiesel boils at approximately the same temperature and it is difficult to leave a 10 % residual upon distillation. Thus, a 100 % sample is used to replace the 10 % residual sample, with the calculation executed as if it were the 10 % residual. Parameter E (final weight flask charge/original weight flask charge) in 8.1.2 of D 4530-93 is a constant 20/200.

X1.10 Acid Number

X1.10.1 The acid number is used to determine the level of free fatty acids or processing acids that may be present in biodiesel. Biodiesel with a high acid number has been shown to increase fueling system deposits and may increase the likelihood for corrosion.

NOTE X1.1—Acid number measures a different phenomenon for biodiesel than petrodiesel. Increased recycle temperatures in new fuel system designs may increase filter plugging potential.

X1.11 Free Glycerin

X1.11.1 The free glycerin method is used to determine the level of unbonded glycerin in the fuel. High levels of free glycerin can cause injector deposits, as well as clogged fueling systems, and result in a buildup of free glycerin in the bottom of storage and fueling systems.

X1.12 Total Glycerin

X1.12.1 The total glycerin method is used to determine the level of unbonded and bonded glycerin in the fuel. Low levels of total glycerin ensure that high conversion of the oil or fat into its mono-alkyl esters has taken place. High levels of mono-, di-, and triglycerides can cause injector deposits and may adversely affect cold weather operation and filter plugging.

X2. STORAGE STABILITY

X2.1 Oxidation stability is a procedure used to determine the likely storage life and potential degradation of a fuel in storage. Appropriate test methods for measuring the oxidative

stability for biodiesel, and its correlation to long term storage as well as engine and fueling system performance are currently being evaluated.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (<http://www.astm.org>).



Test Method for Determination of Free and Total Glycerine in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography¹

This standard is issued under the fixed designation D 6584; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method provides for the quantitative determination of free and total glycerin in B-100 methyl esters by gas chromatography. The range of detection for free glycerin is 0.005 to 0.05 mass %, and total glycerin from 0.05 to 0.5 mass %. This procedure is not applicable to vegetable oil methyl esters obtained from lauric oils, such as coconut oil and palmkernel oil.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 4307 Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards²

E 355 Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships³

E 594 Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography³

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *biodiesel (B-100), n*—fuel comprised of mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats.

3.1.2 *bonded glycerin, n*—is the glycerin portion of the mono-, di-, and triglyceride molecules.

3.1.3 *total glycerin, n*—is the sum of free and bonded glycerin.

3.2 This test method makes reference to many common gas chromatographic procedures, terms, and relationships. Detailed definitions can be found in Practices E 355 and E 594.

4. Summary of Test Method

4.1 The sample is analyzed by gas chromatography, after silyating with N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA). Calibration is achieved by the use of two internal standards and four reference materials. Mono-, di-, and triglycerides are determined by comparing to monoolein, diolein, and triolein standards respectively. Average conversion factors are applied to the mono-, di-, and triglycerides to calculate the bonded glycerin content of the sample.

5. Significance and Use

5.1 Free and bonded glycerin content reflects the quality of biodiesel. A high content of free glycerin may cause problems during storage, or in the fuel system, due to separation of the glycerin. A high total glycerin content can lead to injector fouling and may also contribute to the formation of deposits at injection nozzles, pistons, and valves.

6. Apparatus

6.1 *Chromatographic System*—See Practice D 355 for specific designations and definitions.

6.1.1 *Gas Chromatograph (GC)*—the system must be capable of operating at the conditions given in Table 1.

6.1.2 *Column*, open tubular column with a 5 % phenylpolydimethylsiloxane bonded and cross linked phase internal coating. The column should have an upper temperature limit of at least 400°C. Columns, either 10 m or 15 m in length, with a 0.32 mm internal diameter, and a 0.1 μ m film thickness have been found satisfactory. Any column with better or equivalent chromatographic efficiency and selectivity can be used. It is recommended that a 2 to 5 metre 0.53 mm high temperature guard column be installed from the injector to the analytical column. This allows the use of autoinjectors and also increases column life.

6.2 *Electronic Data Acquisition System:*

6.2.1 *Integrator or Computer*, capable of providing real time graphic and digital presentation of the chromatographic data is recommended for use. Peak areas and retention times shall be measured by computer or electronic integration.

6.2.2 This device must be capable of performing multilevel internal-standard-type calibrations and be able to calculate the correlation coefficient (r^2) and internal standard calculations for each data set.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of D02.04 on Hydrocarbon Analysis.

Current edition approved Aug. 10, 2000. Published September 2000.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 14.02.

TABLE 1 Operating Conditions

Injector		
Cool on column injection		
Sample size	1 µl	
Column Temperature Program		
Initial temperature	50°C	hold 1 min
Rate 1	15°C / min to 180°C	
Rate 2	7°C / min to 230°C	
Rate 3	30°C / min	380°C hold 10 min
Detector		
Type	Flame ionization	
Temperature	380°C	
Carrier Gas		
Type	Hydrogen or helium	measured at 50°C
Flow rate	3 mL/min	

TABLE 2 Stock Solutions

Compound	CAS No.	Approximate Mass (mg)	Volumetric Flask Size (mL)
Glycerin	56-81-5	25	50
1-Mono [<i>cis</i> -9-octadecenoyl]- <i>rac</i> -glycerol (monoolein)	111-03-5	50	10
1,3-Di [<i>cis</i> -octadecenoyl]glycerol (diolein)	2465-32-9	50	10
1,2,3-Tri [<i>cis</i> -octadecenoyl]glycerol (triolein)	122-32-7	50	10
(S) - (-) -1,2,4-Butanetriol - (Internal Standard 1)	42890-76-6	25	25
1,2,3-Tridecanolyglycerol (tricaprin) - (Internal Standard 2)	621-7-6	80	10

TABLE 3 Standard Solutions

Standard Solution Number	1	2	3	4	5
µL of glycerin stock solution	10	30	50	70	100
µL of monoolein stock solution	20	50	100	150	200
µL of diolein stock solution	10	20	40	70	100
µL of triolein stock solution	10	20	40	70	100
µL of butanetriol stock solution	100	100	100	100	100
µL of tricaprin stock solution	100	100	100	100	100

7. Reagents and Materials

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.⁴ Other grades may be used provided it is first ascertained that the reagent is of sufficient purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *n-Heptane*, reagent grade.

7.3 *N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA)*, reagent grade.

7.4 *Pyridine*, reagent grade.

7.5 *Carrier Gas*, hydrogen or helium of high purity. Additional purification is recommended by the use of molecular sieves or other suitable agents to remove water, oxygen, and hydrocarbons. Available pressure must be sufficient to ensure a constant carrier gas flow rate.

7.6 *Microlitre Syringes*, 100 µl and 250 µl capacity.

7.7 *Screw Cap Vials*, with polytetrafluoroethylene (PTFE)-faced septa, 10 mL capacity.

8. Preparation of Apparatus

8.1 Install and condition the column in accordance with manufacturer or supplier's instructions. After conditioning, attach column outlet to flame ionization detector inlet and check for leaks throughout the system. If leaks are found, tighten or replace fittings and recheck for leaks before proceeding.

9. Calibration and Standardization

9.1 *Preparation of Calibration Standards*—Prepare standards using fresh compounds listed in Table 2 according to Practice D 4307. Weigh the components directly into the volumetric flasks specified and record the mass to the nearest 0.1 mg. Dilute the volumetric flasks to mark with pyridine. Store the calibration standards in a refrigerator when not in use.

9.2 *Standard Solutions*—Prepare the five standard solutions in Table 3 by transferring the specified volumes by means of

microlitre syringes to 10 mL septa vials. Add to each of the five standard solutions 100 µL of MSTFA. Close the vial and shake. Allow the vial to stand for 15 to 20 min at room temperature. Add approximately 8 mL n-Heptane to the vial and shake.

9.3 *Chromatographic Analysis*—If using an automatic sampler, transfer an aliquot of the solution into a glass GC vial and seal with a TFE-fluorocarbonlined cap.

9.4 *Standardization*:

9.5 Analyze the calibration standards under the same operating conditions as the sample solutions. Inject 1 µL of the reaction mixture into the cool on-column injection port and start the analysis. Obtain a chromatogram and peak integration report. For each reference substance, determine the response ratio (*rsp_i*) and amount ratio (*amt_i*) for each component using Eq 1 and 2

$$rsp_i = (A_i / A_s) \tag{1}$$

where:

A_i = area of reference substance, and

A_s = area of internal standard.

$$amt_i = (W_i / W_s) \tag{2}$$

where:

W_i = mass of reference substance, and

W_s = mass of internal standard.

Prepare a calibration curve for each reference component by plotting the response ratios (*rsp_i*), as the y-axis, versus the amount ratios (*amt_i*), as the x-axis.

9.6 Calculate the correlation coefficient *r*² value for each reference component in the calibration set using Eq 3. The *r*² value should be at least 0.99 or greater. If the above criteria for *r*² are not met, rerun the calibration or check instrument parameters and hardware.

$$r^2 = \frac{[\sum xy^2]}{[\sum x^2][\sum y^2]} \tag{3}$$

where:

⁴ Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopoeia* and *National Formulary*, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

$$\bar{x} = X_i - \bar{x} \quad (4)$$

$$\bar{y} = Y_i - \bar{y} \quad (5)$$

and:

X_i = amt_i ratio data point,

\bar{x} = average values for all amt_i data points

Y_i = corresponding rsp_i data points,

\bar{y} = average values for all rsp_i data points.

9.7 Calibration Functions—For each reference calibration functions are calculated in the form:

$$W_x/W_{is} = a_x \times (A_x/A_{is}) + b_x \quad (6)$$

where:

W_x = mass of reference substance, mg,

W_{is} = mass of internal standard, mg,

A_x = peak area of reference substance,

A_{is} = peak area of internal standard,

a_x = slope of the calibration function, and

b_x = intercept of the calibration function.

10. Procedure

10.1 Set the instrument operating variables to the values specified in Table 1. Weigh to the nearest 0.1 mg approximately 100 mg of sample directly into a 10 mL septa vial. Using microtitre syringes, add exactly 100 μ L of each internal standard and MSTFA. Shake the vials, and allow to set for 15 to 20 min at room temperature. Add approximately 8 mL of n-Heptane to the vial and shake.

10.2 Inject 1 μ L of the reaction mixture into the cool on-column injection port and start the analysis. Obtain a chromatogram and peak integration report.

10.3 Peak Identification—Identify peaks by comparison of retention times to the standards. For identification of additional peaks, use the relative retention times given in Table 4 and the reference chromatograms given in Fig. 1. The mono-, di, and triglycerides are separated according to carbon numbers (CN).

10.4 Monoglycerides consist of the four overlapping peaks with relative retention times (RRT) of 0.76 and 0.83 to 0.86 with respect to the internal standard tricaprin. A pair of peaks, methyl esters with a carbon number of 24, may appear with RRT of 0.80 to 0.82, and should not be included in the calculation of monoglycerides.

10.5 Diglycerides are also primarily separated according to carbon number, but due to varying double bonds in the molecules, baseline resolution of the peaks does not occur. The grouping of 3 to 4 peaks with RRT of 1.05 to 1.09 (CN 34, 36,

and 38) shall be attributed to diglycerides. Carbon number also separates triglycerides. Peaks with RRT of 1.16 to 1.31 (CN 52, 54, 56, and 58) should be included in the calculation.

11. Calculation and Report

11.1 After identifying the peaks, measure the areas of the peaks identified as glycerin, mono, di-, and triglycerides. Using the slope and y-intercept of the calibration functions, calculate the mass of each as follows:

11.1.1 Glycerin:

$$G = (a_g \times A_g/A_{is1} + b_g) \times W_{is1} \times 100/W \quad (7)$$

where:

G = mass percentage of glycerin in sample,

A_g = peak area of glycerin,

A_{is1} = peak area of Internal Standard 1,

W_{is1} = weight of Internal Standard 1, mg,

W = weight of sample, mg,

a_g = slope of the calibration function,

b_g = intercept of the calibration function.

11.1.2 Individual Glycerides:

$$G_i = (a_{oi} \times A_{gli}/A_{is2} + b_{oi}) \times W_{is2} \times 100/W \quad (8)$$

where:

G_i = mass percentage of individual glycerides in sample,

A_{gli} = peak area of individual glyceride,

A_{is2} = peak area of Internal Standard 2,

W_{is2} = weight of Internal Standard 2, mg,

W = weight of sample, mg,

a_{oi} = slope of the calibration function for mono, di-, or triolein, and

b_{oi} = intercept of the calibration function for mono, di, or triolein.

11.1.3 Calculation of Total Glycerin:

$$\text{total glycerin} = \text{free glycerin} + \text{bound glycerin} \quad (9)$$

where:

free glycerin = glycerin determined in Eq 7,

bound glycerin = $\Sigma (G_{IM}, G_{ID}, G_{IT})$

where:

G_{IM} = $0.2591 \times \Sigma$ monoglyceride, mass % determined in Eq 8,

G_{ID} = $0.1488 \times \Sigma$ diglyceride, mass % determined in Eq 8, and

G_{IT} = $0.1044 \times \Sigma$ triglyceride, mass % determined in Eq 8.

11.2 Report the free and total glycerin to the nearest 0.001 mass %.

12. Precision and Bias

12.1 It is not feasible to provide a complete precision statement covering repeatability and reproducibility for this test method at this time since a sufficient quantity of repeat tests and samples under the required ASTM protocol are not available. This information is being determined and will be available on or before May 31, 2004.

12.2 Repeatability—As determined by a single laboratory, the difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test materials would exceed the

TABLE 4 Approximate Relative Retention Times

Component	Use Internal Standard	Relative Retention Time
Glycerin	1	0.85
1,2,4 Butanetriol		1.00
Internal Standard 1		
Monopalmitin	2	0.76
Monoolein, monolinolein	2	0.83-0.86
monolinolenin, and monostearin		
Tricaprin		1.00
Internal Standard 2		
Diglycerides	2	1.05-1.09
Triglycerides	2	1.16-1.31

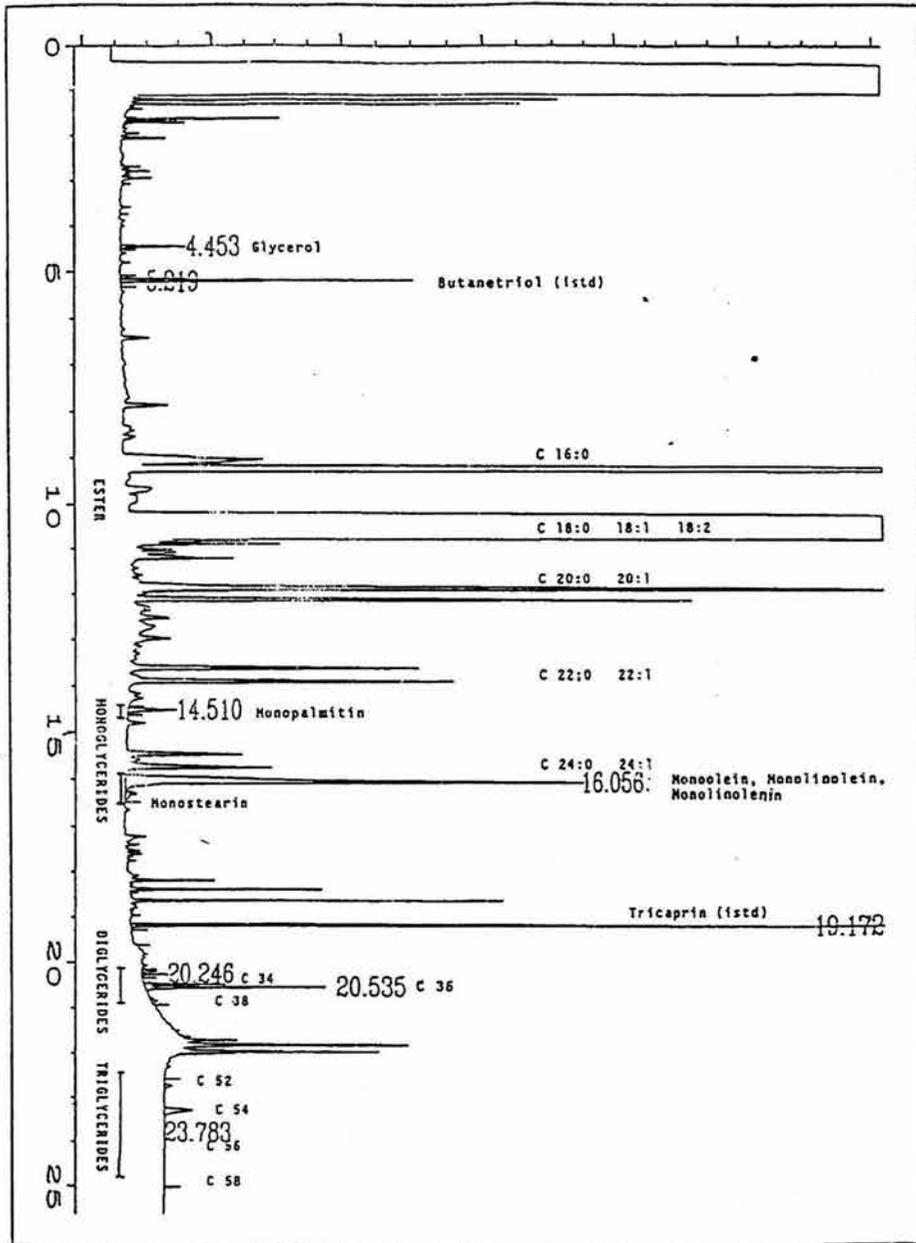


FIG. 1 Reference Chromatograms

following values in only one case in twenty. See Table 5.

12.3 *Bias*—Since there is no accepted reference material suitable for determining bias for the procedure in this test method, bias can not be determined.

13. Keywords

13.1 biodiesel; free glycerin; gas chromatography; methyl esters; total glycerin

TABLE 5 Repeatability Estimates for Free and Total Glycerin Components

Component	Repeatability, mass %
Free glycerin	0.001
Monoglycerides	0.021
Diglycerides	0.021
Triglycerides	0.032
Bound glycerin	0.008
Total glycerin	0.009

 **D 6584**

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).



Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels¹

This standard is issued under the fixed designation D 6751; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This specification covers biodiesel (B100) Grades S15 and S500 for use as a blend component with diesel fuel oils defined by Specification D 975 Grades 1-D, 2-D, and low sulfur 1-D and 2-D.

1.2 Biodiesel may be blended with fuel oils whose sulfur or aromatic levels are outside Specification D 975 Grades 1-D, 2-D, and low sulfur 1-D and 2-D, provided the finished mixture meets pertinent national and local specifications and requirements for these properties.

1.3 This specification, unless otherwise provided by agreement between the purchaser and the supplier, prescribes the required properties of biodiesel fuel at the time and place of delivery.

1.4 Nothing in this specification shall preclude observance of federal, state, or local regulations which may be more restrictive.

NOTE 1—The generation and dissipation of static electricity can create problems in the handling of distillate fuel oils with which biodiesel may be blended. For more information on the subject, see Guide D 4865.

1.5 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D 93 Test Methods for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
- D 130 Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
- D 189 Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.E0 on Burner, Diesel, Non-Aviation Gas Turbine, and Marine Fuels.

Current edition approved Nov. 1, 2003. Published December 2003. Originally approved in 1999 as PS 121–99. Adopted as a standard in 2002 as D 6751–02. Last previous edition approved in 2003 as D 6751–03.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

- D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)
- D 524 Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
- D 613 Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil
- D 664 Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- D 874 Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
- D 974 Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration
- D 975 Specification for Diesel Fuel Oils
- D 976 Test Methods for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels
- D 1160 Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
- D 1266 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)
- D 1796 Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)
- D 2274 Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)
- D 2500 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products
- D 2622 Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
- D 2709 Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
- D 2880 Specification for Gas Turbine Fuel Oils
- D 3117 Test Method for Wax Appearance Point of Distillate Fuels
- D 3120 Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
- D 3242 Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuel
- D 3828 Test Method for Flash Point by Small Scale Closed Tester
- D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products
- D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

- D 4294 Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy
- D 4530 Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method)
- D 4737 Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation
- D 4865 Guide for Generation and Dissipation of Static Electricity in Petroleum Fuel Systems
- D 4951 Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
- D 5453 Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels, and Oils by Ultraviolet Fluorescence
- D 6217 Test Method for Particulate Contamination in Middle Distillate Fuels by Laboratory Filtration
- D 6450 Test Method for Flash Point by Continuously Closed Cup (CCCFP) Tester
- D 6469 Guide for Microbial Contamination in Fuels and Fuel Systems
- D 6584 Test Method for Determination of Free and Total Glycerine in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

2.2 Government Standard:

- 40 CFR Part 79 Registration of Fuels and Fuel Additives Section 211(b) Clean Air Act³

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *biodiesel, n*—a fuel comprised of mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats, designated B100.

3.1.1.1 *Discussion—Biodiesel*, as defined above, is registered with the U.S. EPA as a fuel and a fuel additive under Section 211(b) of the Clean Air Act. There is, however, other usage of the term biodiesel in the marketplace. Due to its EPA registration and the widespread commercial use of the term biodiesel in the U.S. marketplace, the term biodiesel will be maintained for this specification.

3.1.1.2 *Discussion—Biodiesel* is typically produced by a reaction of a vegetable oil or animal fat with an alcohol such as methanol or ethanol in the presence of a catalyst to yield mono-alkyl esters and glycerin, which is removed. The finished biodiesel derives approximately 10% of its mass from the reacted alcohol. The alcohol used in the reaction may or may not come from renewable resources.

3.1.2 *biodiesel blend, BXX, n*—a blend of biodiesel fuel with petroleum-based diesel fuel.

3.1.2.1 *Discussion—*In the abbreviation BXX, the XX represents the volume percentage of biodiesel fuel in the blend.

3.1.3 *biodiesel fuel, n*—synonym for *biodiesel*.

3.1.4 *diesel fuel, n*—middle petroleum distillate fuel.

3.1.5 *free glycerin, n*—a measure of the amount of glycerin remaining in the fuel.

3.1.6 *Grade S15 B100, n*—a grade of biodiesel meeting ASTM Specification D 6751 and having a sulfur specification of 15 ppm maximum.

3.1.7 *Grade S500 B100, n*—a grade of biodiesel meeting ASTM Specification D 6751 and having a sulfur specification of 500 ppm maximum.

3.1.8 *middle distillate fuel, n*—kerosines and gas oils boiling between approximately 150°C and 400°C at normal atmospheric pressure and having a closed-cup flash point above 38°C.

3.1.9 *total glycerin, n*—the sum of the free glycerin and the glycerin portion of any unreacted or partially reacted oil or fat.

4. Requirements

4.1 The biodiesel specified shall be mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils and animal fats.

4.2 Unless otherwise specified, samples for analysis shall be taken by the procedure described in Practices D 4057 or D 4177.

4.3 The biodiesel specified shall conform to the detailed requirements shown in Table 1.

NOTE 2—A considerable amount of experience exists in the U.S. with a 20% blend of biodiesel, primarily produced from soybean oil, with 80% diesel fuel (B20). Experience with biodiesel produced from animal fat and other oils is similar. Although biodiesel (B100) can be used, blends of over 20% biodiesel with diesel fuel (B20) should be evaluated on a case by case basis until further experience is available.

NOTE 3—The user should consult the equipment manufacturer or owner's manual regarding the suitability of using biodiesel or biodiesel blends in a particular engine or application.

5. Test Methods

5.1 The requirements enumerated in this specification shall be determined in accordance with the following methods.

5.1.1 *Flash Point*—Test Methods D 93, except where other methods are prescribed by law. Test Methods D 3828 or D 6450 can also be used. The precision and bias of Test Methods D 3828 and D 6450 with biodiesel is not known and is currently under investigation. Test Methods D 93 shall be the referee method.

5.1.2 *Water and Sediment*—Test Method D 2709. Test Method D 1796 may also be used. Test Method D 2709 shall be the referee method. The precision and bias of these test methods with biodiesel is not known and is currently under investigation.

5.1.3 *Viscosity*—Test Method D 445.

5.1.4 *Sulfated Ash*—Test Method D 874.

5.1.5 *Sulfur*—Test Method D 5453. Other test methods may also be suitable for determining up to 0.05% sulfur in biodiesel fuels such as Test Methods D 1266, D 2622, D 3120 and D 4294 but may provide falsely high results (see X1.5) although their precision and bias with biodiesel is unknown. Test Method D 5453 shall be the referee test method.

5.1.6 *Corrosion*—Test Method D 130, 3 h test at 50°C.

5.1.7 *Cetane Number*—Test Method D 613.

5.1.8 *Cloud Point*—Test Method D 2500. Test Method D 3117 may also be used because the two are closely related. Test Method D 2500 shall be the referee test method. The

³ Available from Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, DC 20402.

TABLE 1 Detailed Requirements for Biodiesel (B100)^A

Property	Test Method ^B	Grade S15 Limits	Grade S500 Limits	Units
Flash point (closed cup)	D 93	130.0 min	130.0 min	°C
Water and sediment	D 2709	0.050 max	0.050 max	% volume
Kinematic viscosity, 40°C	D 445	1.9–6.0 ^C	1.9–6.0 ^C	mm ² /s
Sulfated ash	D 874	0.020 max	0.020 max	% mass
Sulfur ^D	D 5453	0.0015 max (15)	0.05 max (500)	% mass (ppm)
Copper strip corrosion	D 130	No. 3 max	No. 3 max	
Cetane number	D 613	47 min	47 min	
Cloud point	D 2500	Report ^E	Report ^E	°C
Carbon residue ^F	D 4530	0.050 max	0.050 max	% mass
Acid number	D 664	0.80 max	0.80 max	mg KOH/g
Free glycerin	D 6584	0.020	0.020	% mass
Total glycerin	D 6584	0.240	0.240	% mass
Phosphorus content	D 4951	0.001 max	0.001 max	% mass
Distillation temperature, Atmospheric equivalent temperature, 90 % recovered	D 1160	360 max	360 max	°C

^A To meet special operating conditions, modifications of individual limiting requirements may be agreed upon between purchaser, seller, and manufacturer.

^B The test methods indicated are the approved referee methods. Other acceptable methods are indicated in 5.1.

^C See X1.3.1. The 6.0 mm²/s upper viscosity limit is higher than petroleum based diesel fuel and should be taken into consideration when blending.

^D Other sulfur limits can apply in selected areas in the United States and in other countries.

^E The cloud point of biodiesel is generally higher than petroleum based diesel fuel and should be taken into consideration when blending.

^F Carbon residue shall be run on the 100 % sample (see 5.1.10).

precision and bias of these test methods for biodiesel is not known and is currently under investigation.

5.1.9 *Acid Number*—Test Method D 664. Test Methods D 3242 or D 974 may also be used. Test Method D 664 shall be the referee test method.

5.1.10 *Carbon Residue*—Test Method D 4530. A 100 % sample shall replace the 10 % residual, with percent residue in the original sample reported using the 10 % residual calculation (see X1.9.1). Test Methods D-189 or D 524 may also be used. Test Method D 4530 shall be the referee method.

5.1.11 *Total Glycerin*—Test Method D 6584.

5.1.12 *Free Glycerin*—Test Method D 6584.

5.1.13 *Phosphorus Content*—Test Method D 4951.

5.1.14 *Distillation Temperature, Reduced Pressure*—Test Method D 1160.

6. Workmanship

6.1 The biodiesel fuel shall be visually free of undissolved water, sediment, and suspended matter.

7. Keywords

7.1 alternative fuel; biodiesel fuel; diesel fuel oil; fuel oil; renewable resource

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. SIGNIFICANCE OF PROPERTIES SPECIFIED FOR BIODIESEL FUEL

X1.1 Introduction

X1.1.1 The properties of commercial biodiesel fuel depends upon the refining practices employed and the nature of the renewable lipids from which it is produced. Biodiesel, for example, can be produced from a variety of vegetable oils or animal fats which produce similar volatility characteristics and combustion emissions with varying cold flow properties.

X1.2 Flash Point

X1.2.1 The flash point for biodiesel is used as the mechanism to limit the level of unreacted alcohol remaining in the finished fuel.

X1.2.2 The flash point is also of importance in connection with legal requirements and safety precautions involved in fuel handling and storage, and is normally specified to meet insurance and fire regulations.

X1.2.3 The flash point specification for biodiesel is intended to be 100°C minimum. Typical values are over 160°C. Due to high variability with Test Method D 93 as the flash point approaches 100°C, the flash point specification has been set at 130°C minimum to ensure an actual value of 100°C minimum. Improvements and alternatives to Test Method D 93 are being investigated. Once complete, the specification of 100°C minimum may be reevaluated.

X1.3 Viscosity

X1.3.1 For some engines it may be advantageous to specify a minimum viscosity because of power loss due to injection pump and injector leakage. Maximum allowable viscosity, on the other hand, is limited by considerations involved in engine design and size, and the characteristics of the injection system. The upper limit for the viscosity of biodiesel (6.0 mm²/s at 40°C) is higher than the maximum allowable viscosity in

Specification D 975 Grade 2-D and 2-D low sulfur (4.1 mm/s at 40°C). Blending biodiesel with diesel fuel close to its upper limit could result in a biodiesel blend with viscosity above the upper limits contained in Specification D 975.

X1.4 Sulfated Ash

X1.4.1 Ash-forming materials may be present in biodiesel in three forms: (1) abrasive solids, (2) soluble metallic soaps, and (3) unremoved catalysts. Abrasive solids and unremoved catalysts can contribute to injector, fuel pump, piston and ring wear, and also to engine deposits. Soluble metallic soaps have little effect on wear but may contribute to filter plugging and engine deposits.

X1.5 Sulfur

X1.5.1 The effect of sulfur content on engine wear and deposits appears to vary considerably in importance and depends largely on operating conditions. Fuel sulfur can also affect emissions control systems performance and various limits on sulfur have been imposed for environmental reasons. B100 is essentially sulfur-free.

NOTE X1.1—Test Method D 5453 should be used with biodiesel. Use of other test methods may provide falsely high results when analyzing B100 with extremely low sulfur levels (less than 5 ppm). Biodiesel sulfur analysis from RR D02-1480⁴, *Biodiesel Fuel Cetane Number Testing Program, January-April, 1999*, using Test Method D 2622 yielded falsely high results due to the presence of the oxygen in the biodiesel. Sulfur results using Test Method D 2622 were more accurate with B20 than with B100 due to the lower oxygen content of B20. Potential improvements to Test Method D 2622 may provide more accurate values in the future.

X1.6 Copper Strip Corrosion

X1.6.1 This test serves as a measure of possible difficulties with copper and brass or bronze parts of the fuel system. The presence of acids or sulfur-containing compounds can tarnish the copper strip, thus indicating the possibility for corrosion.

X1.7 Cetane Number

X1.7.1 Cetane number is a measure of the ignition quality of the fuel and influences white smoke and combustion roughness. The cetane number requirements depend on engine design, size, nature of speed and load variations, and on starting and atmospheric conditions.

X1.7.2 The calculated cetane index, Test Methods D 976 or D 4737, may not be used to approximate the cetane number with biodiesel or its blends. There is no substantiating data to support the calculation of cetane index with biodiesel or biodiesel blends.

X1.8 Cloud Point

X1.8.1 Cloud point is of importance in that it defines the temperature at which a cloud or haze of crystals appears in the fuel under prescribed test conditions which generally relates to the temperature at which crystals begin to precipitate from the fuel in use. Biodiesel generally has a higher cloud point than petroleum based diesel fuel. The cloud point of biodiesel and

its impact on the cold flow properties of the resulting blend should be monitored by the user to ensure trouble-free operation in cold climates. For further information, consult Appendix X4 of Specification D 975.

X1.9 Carbon Residue

X1.9.1 Carbon residue gives a measure of the carbon depositing tendencies of a fuel oil. While not directly correlating with engine deposits, this property is considered an approximation. Although biodiesel is in the distillate boiling range, most biodiesels boil at approximately the same temperature and it is difficult to leave a 10 % residual upon distillation. Thus, a 100 % sample is used to replace the 10 % residual sample, with the calculation executed as if it were the 10 % residual. Parameter E (final weight flask charge/original weight flask charge) in 8.1.2 of Test Method D 4530-93 is a constant 20/200.

X1.10 Acid Number

X1.10.1 The acid number is used to determine the level of free fatty acids or processing acids that may be present in biodiesel. Biodiesel with a high acid number has been shown to increase fueling system deposits and may increase the likelihood for corrosion.

NOTE X1.2—Acid number measures a different phenomenon for biodiesel than petroleum based diesel fuel. The acid number for biodiesel measures free fatty acids or degradation by-products not found in petroleum based diesel fuel. Increased recycle temperatures in new fuel system designs may accelerate fuel degradation which could result in high acid values and increased filter plugging potential.

X1.11 Free Glycerin

X1.11.1 The free glycerin method is used to determine the level of glycerin in the fuel. High levels of free glycerin can cause injector deposits, as well as clogged fueling systems, and result in a buildup of free glycerin in the bottom of storage and fueling systems.

X1.12 Total Glycerin

X1.12.1 The total glycerin method is used to determine the level of glycerin in the fuel and includes the free glycerin and the glycerine portion of any unreacted or partially reacted oil or fat. Low levels of total glycerin ensure that high conversion of the oil or fat into its mono-alkyl esters has taken place. High levels of mono-, di-, and triglycerides can cause injector deposits and may adversely affect cold weather operation and filter plugging.

X1.13 Phosphorus Content

X1.13.1 Phosphorus can damage catalytic converters used in emissions control systems and its level must be kept low. Catalytic converters are becoming more common on diesel-powered equipment as emissions standards are tightened, so low phosphorus levels will be of increasing importance. Biodiesel produced from U.S. sources has been shown to have low phosphorus content (below 1 ppm) and the specification value of 10 ppm maximum is not problematic. Biodiesel from other sources may or may not contain higher levels of

⁴ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR: D02-1480.

phosphorus and this specification was added to ensure that all biodiesel, regardless of the source, has low phosphorus content.

X1.14 Reduced Pressure Distillation

X1.14.1 Biodiesel exhibits a boiling point rather than a distillation curve. The fatty acids chains in the raw oils and fats from which biodiesel is produced are mainly comprised of straight chain hydrocarbons with 16 to 18 carbons that have similar boiling temperatures. The atmospheric boiling point of biodiesel generally ranges from 330 to 357°C, thus the specification value of 360°C is not problematic. This specification was incorporated as an added precaution to ensure the fuel has not been adulterated with high boiling contaminants.

NOTE X1.3—The density of biodiesel meeting the specifications in Table 1 falls between 0.86 and 0.90, with typical values falling between 0.88 and 0.89. Since biodiesel density falls between 0.86 and 0.90, a separate specification is not needed. The density of raw oils and fats is similar to biodiesel, therefore use of density as an expedient check of fuel quality may not be as useful for biodiesel as it is for petroleum based diesel fuel. This section has been added to provide users and engine interests with this information.

NOTE X1.4—In certain items of fuel injection equipment in compression ignition engines, such as rotary/distributor fuel pumps and injectors, the fuel functions as a lubricant as well as a source for combustion. Blending biodiesel fuel with petroleum based compression-ignition fuel typically improves fuel lubricity.

X2. LONG-TERM STORAGE OF BIODIESEL

X2.1 Scope

X2.1.1 This appendix provides guidance for consumers of biodiesel (B100) who may wish to store quantities of fuels for extended periods. Consistently successful long-term fuel storage requires attention to fuel selection, storage conditions, and monitoring of properties prior to and during storage. This appendix is directed toward biodiesel (B100) and may be more or less applicable to blends of biodiesel with petroleum based diesel fuel.

X2.1.2 Normally produced biodiesel has adequate stability properties to withstand normal storage without the formation of troublesome amounts of insoluble degradation products, although data suggests some biodiesel may degrade faster than petroleum based diesel fuel. Biodiesel that is to be stored for prolonged periods should be selected to avoid formation of sediments, high acid numbers, and high viscosities that can clog filters, affect fuel pump operation or plug combustor nozzles or injectors. The selection of biodiesel should result from supplier-user discussions.

X2.1.3 These suggested practices are general in nature and should not be considered substitutes for any requirement imposed by the warranty of the distillate fuel equipment manufacturers or by federal, state, or local government regulations. Although they cannot replace knowledge of local conditions or good engineering and scientific judgment, these suggested practices do provide guidance in developing an individual fuel management system for the biodiesel fuel user. They include suggestions in the operation and maintenance of existing fuel storage and handling facilities and for identifying where, when, and how fuel quality should be monitored.

X2.2 Terminology

X2.2.1 *bulk fuel*—fuel in the storage facility in quantities over 50 gallons.

X2.2.2 *combustor fuel*—fuel entering the combustion zone of the burner or engine after filtration or other treatment of bulk fuel.

X2.2.3 *fuel contaminants*—foreign materials that make fuel less suitable or unsuitable for the intended use. Fuel contami-

nants include materials introduced subsequent to the manufacture of fuel and fuel degradation products.

X2.2.4 *fuel-degradation products*—those materials formed in fuel after it is produced. Insoluble degradation products may combine with other fuel contaminants to reinforce deleterious effects. Soluble degradation products (acids and gums) may be more or less volatile than the fuel and may cause an increase in injector and nozzle deposits. The formation of degradation products may be catalyzed by contact with metals, especially those containing copper and, to a lesser extent, iron.

X2.2.5 *long-term storage*—storage of fuel for longer than 6 months after it is received by the user.

X2.3 Fuel Selection

X2.3.1 The stability properties of biodiesel are not fully understood and appear to depend on the vegetable oil and animal fat sources, severity of processing, and whether additional production plant treatment has been carried out or stability additives are present.

X2.3.2 The composition and stability properties of biodiesel produced at specific production plants may be different. Any special requirements of the user, such as long-term storage, should be discussed with the supplier.

X2.4 Fuel Additives

X2.4.1 Available fuel additives appear to improve the long term storage of biodiesel. Most additives should be added as close to the production site as possible to obtain maximum benefits.

X2.4.2 Biocides or biostats destroy or inhibit the growth of fungi and bacteria which can grow at fuel-water interfaces to give high particulate concentrations in the fuel. Available biocides are soluble in the fuel phase or the water phase, or both. Refer to Guide D 6469 for a more complete discussion.

X2.5 Tests for Fuel Quality

X2.5.1 Test methods for estimating the storage stability of biodiesel (B100) are being developed. Modifications of Test Method D 2274 to use glass fiber filters, varying times and

temperatures, and the measurement of pre-test and post-test acid number and viscosity appear promising. However, correlation of this test with actual storage stability is unknown, and may depend upon field conditions and fuel composition.

X2.5.2 Performance criteria for accelerated stability tests that ensure satisfactory long-term storage of biodiesel (B100) have not been established.

X2.6 Fuel Monitoring

X2.6.1 A plan for monitoring the quality of bulk fuel during prolonged storage is an integral part of a successful monitoring program. A plan to replace aged fuel with fresh product at established intervals is also desirable.

X2.6.2 Stored fuel should be periodically sampled and its quality assessed. Practice D 4057 provides guidance for sampling. Fuel contaminants and degradation products may settle to the bottom of a quiescent tank although detrimental changes to biodiesel can occur (rising acid value) without causing sediment formation. A *Bottom* or *Clearance* sample, as defined in Practice D 4057, should be included in the evaluation along with an *All Level* sample.

X2.6.3 The quantity of insoluble fuel contaminants present in biodiesel can be determined using Test Method D 6217 with glass fiber filters and abundant washing although no precision or bias testing has been performed with biodiesel using Test Method D 6217.

X2.6.4 The acid value of biodiesel appears to exceed its specified maximum before other deleterious fuel property

changes occur. A conscientious program of measuring the acid value of biodiesel may be sufficient for monitoring biodiesel stability.

X2.7 Fuel Storage Conditions

X2.7.1 Contamination levels in fuel can be reduced by storage in tanks kept free of water, and tankage should have provisions for water draining on a scheduled basis. Water promotes corrosion, and microbiological growth may occur at a fuel-water interface. Refer to Guide D 6469 for a more complete discussion. Underground or isothermal storage is preferred to avoid temperature extremes; above-ground storage tanks should be sheltered or painted with reflective paint. High storage temperatures accelerate fuel degradation. Fixed roof tanks should be kept full to limit oxygen supply and tank breathing. The use of airtight sealed containers, such as drums or totes, can enhance the storage life of biodiesel.

X2.7.2 Copper and copper-containing alloys should be avoided with biodiesel due to increased sediment and deposit formation. Contact with lead, tin, and zinc can also cause increased sediment levels that can rapidly plug filters and should be avoided.

X2.7.3 Appendix X3 of Specification D 2880 discusses fuel contaminants as a general topic. The discussion in Specification D 2880 pertains to gas turbine combustion which may or may not be applicable to diesel engine combustion.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).



Producción de Aceites y Grasas Comestibles en México

Encuesta Industrial anual.

Número de establecimientos para la Fabricación de Aceites y Grasas Comestibles.

PERIODO	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
No. Establecimientos	51	50	48	47	46	46	41	41

FUENTE: INEGI. Encuesta Industrial Anual, 2004.

Encuesta Industrial anual.

**Producción Bruta Total
Fabricación de Aceites y Grasas Comestibles
(Miles de Pesos).**

PERIODO	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Producción	7289266	13164658	16634072	17636866	19235455	19661044	18646056	18995687

FUENTE: INEGI. Encuesta Industrial Anual, 2004

Encuesta Industrial anual.

**Ventas Netas Totales
Fabricación de Aceites y Grasas Comestibles
(Miles de Pesos).**

PERIODO	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Ventas	7289266	13164658	16634072	17636866	19235455	19661044	18646056	18995687

FUENTE: INEGI. Encuesta Industrial Anual, 2004.

Relación de Empresas que Exportan o Importan Aceites y Grasas Comestibles.

Empresas exportadoras 33, importadoras 8.

EXPORTACIONES	IMPORTACIONES
ALIMENTOS Y SERVICIOS PASO DEL NORTE SA DE CV	ADM BIO-PRODUCTOS SA DE CV
ALMACENES IBARRA SA CV	CARGILL DE MEXICO SA DE CV
CARGILL DE MEXICO SA DE CV	DAWN MIXCO INTERNACIONAL SA DE CV
CASA CHAPA SA	NUTRESA SA DE CV
CASA CHAPA SA DE CV	PRODUCTOS KRAFT S DE RL DE CV
CITRICOS INDUSTRIALIZADOS DE MICHOACAN S	SABRITAS SA CV
COGNIS MEXICANA SA DE CV	STEPAN MEXICO SA DE CV
COMERCIAL TREVI&O DE REYNOSA SA DE CV	UNILEVER DE MEXICO SA DE CV
COMERCIALIZADORA MAYORISTA DE ABARROTES SA CV	
CORAL INTERNACIONAL SA DE CV	
DEGUSSA TEXTURANT SYSTEMS DE MEXICO SA DE CV	
DISTRIBUCIONES Y COMISIONES DEL VALLE SA DE CV	
FAB JABON CORONA SA CV	
FACTOR SALES DE MEXICO, S.A. DE C.V.	
GOMAS NATURALES SA DE CV	
GRUPO DERMET SA DE CV	
HIDROGENADORA YUCATECA SA CV	
IMPORTADORA Y EXPORTADORA MICHOACANA SA DE CV	
INDUSTRIALIZADORA DE MANTECAS SA DE CV	
LA NUEVA COMPAÑIA COLONIAL SA DE CV	
NEGOCIACION INDUSTRIAL SANTA LUCIA SA DE CV	
NESTLE MEXICO SA DE CV	
ORGANIZACION DE SERVICIOS ABARROTEROS SA DE CV	
ORGANIZACION SAHUAYO SA DE CV	
PREVE CASTRO FRANCISCO JAVIER	
PROTEINAS Y OLEICOS SA DE CV	
RAPID INDUSTRIES DE MEXICO SA DE CV	
RICATTO DEL NORTE SA DE CV	
RIOS AZUETA ENNA VICTORIA	
S C JOHNSON AND SON SA CV	
SISCO TRADING DE MEXICO SA DE CV	
THE COCA COLA EXPORT CORPOR	
TRAMITES DEL EXTERIOR SA DE CV	

Fuente: Secretaría de Economía. Subsecretaría de Negociaciones Comerciales Internacionales. 2004.



Fabricación de aceite de girasol
(Toneladas)

PERIODO	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Enero	5721	2657	18273	17401	21670	19232	18142	23276	19165	17663
Febrero	6903	3424	21985	14284	12744	16810	17429	20195	13627	20989
Marzo	4803	4129	16504	18343	19337	16181	18355	16298	12140	13957
Abril	3526	3452	20496	29215	22703	20283	16303	16812	16968	14472
Mayo	3135	4562	22794	18659	16909	19581	21040	20440	15782	16911
Junio	4301	7099	11106	18620	13974	18674	17904	19929	18882	11832
Julio	5282	6229	22622	19588	20717	15739	19033	19654	21821	18005
Agosto	4043	5612	19066	16311	21723	19883	18752	23332	14435	23743
Septiembre	2290	6003	14272	16849	21039	17761	16578	18923	17229	13320
Octubre	3118	8830	20811	20912	17716	20937	20073	16303	10935	17949
Noviembre	3042	6838	22986	24370	19356	19537	21645	17158	15577	22969
Diciembre	2296	6599	21203	17144	17105	20668	21078	17206	13503	15544
Total	48460	65434	232118	231696	224993	225286	226332	229526	190064	207354

FUENTE: INEGI. Encuesta Industrial Mensual, 2004.

Fabricación de aceite de soya
(Toneladas)

PERIODO	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Enero	21765	23753	30483	38422	27350	39082	27696	27899	34520	19012
Febrero	21101	29003	28636	34350	21835	37310	23895	23080	28778	20338
Marzo	25607	27178	33228	34399	21867	42075	24910	28944	24445	18387
Abril	24059	24905	33886	36228	21830	39267	23492	23823	24766	19700
Mayo	26749	28534	30619	35929	33024	40535	23934	30308	29958	19569
Junio	20931	27825	30217	28982	29019	38042	28939	26929	26682	16244
Julio	23024	28725	31312	23362	30557	40776	25684	25879	27602	20107
Agosto	28985	30053	32750	24063	32982	41471	25035	26541	26208	18558
Septiembre	27754	31219	30651	19088	29242	39790	28448	26046	17704	25004
Octubre	29724	34532	33771	26752	26485	35475	28478	28190	21061	21741
Noviembre	25692	29605	34048	28234	30294	39551	27805	28235	19505	19997
Diciembre	23215	29509	35681	32215	36728	34974	30511	27685	19724	25006
total	298606	344841	385282	362024	341213	468348	318827	323559	300953	243663

FUENTE: INEGI. Encuesta Industrial Mensual, 2004.



Exportaciones por país (Grasas y aceites comestibles)
Valor en miles de dólares

PAÍS	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Total	428	317	208	528	274	1,689	5,301	3,670	2,156	1,893	2,864	3,456	3,944
Venezuela	0	0	0	0	0	0	0	75	33	0	0	44	127
Islas Vírgenes Británicas	0	0	0	0	0	0	0	873	287	495	376	2,027	474
Belice	41	62	125	126	0	0	41	96	245	253	180	148	210
Cuba	0	0	0	99	159	976	1,798	1,399	896	747	1,285	461	1,607
Honduras	0	0	0	0	0	0	0	0	10	2	110	141	369
Estados Unidos de América	379	252	71	111	30	598	2,845	520	184	50	138	155	155
Reino Unido	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	1	0	19
Costa Rica	0	0	0	0	0	21	19	0	0	5	22	21	96
Panamá	0	0	0	0	0	0	254	160	27	135	0	11	330
Guatemala	0	3	0	115	79	14	225	172	29	9	490	412	414
Uruguay	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
República Dominicana	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
Colombia	0	0	0	0	0	1	1	5	175	0	13	2	0
Chile	0	0	0	0	0	0	22	119	213	25	102	0	0
Italia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tailandia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alemania	0	0	0	35	4	67	7	71	0	0	0	0	113
Argentina	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	2	3
Australia	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	2	0	0
Bahamas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32	35	0	0
Barbados	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Brasil	0	0	0	0	0	9	0	0	3	17	0	18	0
Canadá	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Corea del Sur	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0
Dinamarca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ecuador	0	0	0	0	0	0	0	0	5	1	6	0	0
El Salvador	0	0	0	0	0	0	9	24	17	56	30	0	10
España	2	0	0	0	0	0	0	23	0	9	0	0	0
Países Bajos	0	0	0	0	0	0	25	101	0	0	4	0	0
Indonesia	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Jamaica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
Japón	0	0	0	34	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Malasia	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
Nicaragua	0	0	10	0	0	0	49	0	6	13	7	9	0
Perú	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Polonia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32	35	0	0
Portugal	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Puerto Rico	0	0	0	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0
Santa Lucía	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Suiza	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fuente: Secretaría de Economía, Subsecretaría de Negociaciones Comerciales Internacionales, 2004.



Importaciones por país (Grasas y aceites comestibles)
Valor en miles de dólares

PAÍS	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Total	4,186	5,513	7,235	8,597	10,541	6,669	7,044	8,354	10,581	10,537	11,042	12,683	30,730
Estados Unidos de América	2,991	4,533	5,897	7,741	7,073	4,748	4,210	4,669	6,165	5,606	6,042	7,844	27,392
Países Bajos	770	418	405	22	1,550	1,108	1,950	2,669	2,694	2,729	2,723	3,265	2,118
Suecia	117	59	29	0	0	0	0	83	495	488	535	445	356
Brasil	64	170	376	308	451	320	427	315	319	340	256	252	240
Malasia	134	232	175	421	980	313	0	0	107	725	781	569	268
Dinamarca	8	50	0	20	282	0	0	49	8	2	4	37	44
España	1	0	0	0	5	0	1	0	0	4	88	66	185
Alemania	17	35	65	77	188	173	195	219	313	137	93	33	72
Italia	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	5	9	34
Francia	0	0	0	1	0	0	1	58	52	37	8	14	10
India	0	0	0	0	0	0	250	103	68	122	53	5	0
Canadá	0	0	259	0	0	0	0	0	19	69	83	64	0
Japón	0	0	0	0	0	0	0	144	1	0	0	10	0
Colombia	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
China	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	4	2	1
Suiza	0	5	3	2	3	0	0	0	2	32	192	0	0
Ecuador	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Costa Rica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alemania	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bélgica	0	0	0	0	0	0	0	0	120	0	0	0	0
Camerún	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Corea del Sur	0	0	0	0	1	0	4	0	0	0	0	0	0
Comunidad Europea	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	29	0	4
Chile	0	4	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Taiwan	78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0
Filipinas	0	0	0	0	0	1	0	0	0	6	0	0	0
Grecia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Guatemala	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Honduras	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	29	0	0
Hong Kong	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Indonesia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Irlanda	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Israel	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21	0	0	0
Jamaica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Macao	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Noruega	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nueva Zelanda	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0
Panamá	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Reino Unido	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32	0	6	0
Samoa Occidental	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Singapur	0	0	0	0	0	1	0	29	207	52	0	0	0
Tailandia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	123	102	50	0
Uruguay	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Venezuela	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0

Fuente: Secretaría de Economía, Subsecretaría de Negociaciones Comerciales Internacionales, 2004.

Norma Oficial Mexicana NOM-044-ECOL-1993, Que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas totales y opacidad de humo provenientes del escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Desarrollo Social.

SERGIO REYES LUJAN, Presidente del Instituto Nacional de Ecología con fundamento en los artículos 32 fracción XXV de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 5o. fracción VIII, 8o. fracciones II y VII, 9o. Apartado "A" fracción II, 36, 37, 43, 110, 111 fracciones I y V, 160 y 171 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 7o. fracciones II y V, 28, 29 y 30 del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; 38 fracción II, 40 fracción X, 41, 43, 46, 47, 52, 62, 63 y 64 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; Primero y Segundo del Acuerdo por el que se delega en el Subsecretario de Vivienda y Bienes Inmuebles y en el Presidente del Instituto Nacional de Ecología, la facultad de expedir las normas oficiales mexicanas en materia de vivienda y ecología, respectivamente, y

CONSIDERANDO

Que los vehículos automotores nuevos que usan diesel como combustible generan emisiones a la atmósfera como el humo, cuyo grado de opacidad y color está determinado por la concentración de carbón, cenizas y partículas sólidas y líquidas presentes en el mismo, los que deterioran la calidad del aire, por lo que es necesario su control a través del establecimiento de niveles máximos permisibles de emisión que aseguren la preservación del equilibrio ecológico y la protección al ambiente.

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de proyectos de normas oficiales mexicanas, el C. Presidente del Comité Consultivo de Normalización para la Protección Ambiental ordenó la publicación del proyecto de norma oficial mexicana NOM-PA-CCAT-007/93, que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas totales y opacidad de humo, provenientes del escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos, publicado en el Diario Oficial de la Federación el día 23 de junio de 1993, con el objeto de que los interesados presentarán sus comentarios al citado Comité Consultivo.

Que la Comisión Nacional de Normalización determinó en sesión de fecha 1º de julio de 1993, la sustitución de la clave **NOM-PA-CCAT-007/93**, con que fue publicado el proyecto de la presente norma oficial mexicana, por la clave **NOM-044-ECOL-1993**, que en lo subsecuente la identificará.

Que durante el plazo de noventa días naturales contados a partir de la fecha de la publicación de dicho proyecto de norma oficial mexicana, los análisis a que se refiere el artículo 45 del citado ordenamiento jurídico, estuvieron a disposición del público para su consulta.

Que dentro del mismo plazo, los interesados presentaron sus comentarios al proyecto de norma, los cuales fueron analizados en el citado Comité Consultivo Nacional de Normalización, realizándose las modificaciones procedentes. La Secretaría de Desarrollo Social, por conducto del Instituto Nacional de Ecología, publicó las respuestas a los comentarios recibidos en la Gaceta Ecológica, Volumen V, número especial de octubre de 1993.

Que las Secretarías de Comercio y Fomento Industrial y de Energía, Minas e Industria Paraestatal expresaron su conformidad con el contenido y expedición de la presente norma oficial mexicana.

Que previa aprobación del Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental en sesión de fecha 23 de septiembre de 1993, he tenido a bien expedir la siguiente

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-044-ECOL-1993, QUE ESTABLECE LOS NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION DE HIDROCARBUROS, MONOXIDO DE CARBONO, OXIDOS DE NITROGENO, PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES Y OPACIDAD DE HUMO PROVENIENTES DEL ESCAPE DE MOTORES NUEVOS QUE USAN DIESEL COMO COMBUSTIBLE Y QUE SE UTILIZARAN PARA LA PROPULSION DE VEHICULOS AUTOMOTORES CON PESO BRUTO VEHICULAR MAYOR DE 3,857 KILOGRAMOS

PREFACIO

En la elaboración de esta norma oficial mexicana participaron:

- SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL
- . Instituto Nacional de Ecología
- . Procuraduría Federal de Protección al Ambiente
- SECRETARIA DE ENERGIA, MINAS E INDUSTRIA PARAESTATAL
- . Subsecretaría de Minas e Industria Básica
- . Subsecretaría de Energía
- . Comisión Nacional para el Ahorro de Energía
- SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
- SECRETARIA DE SALUD
- . Dirección General de Salud Ambiental
- SECRETARIA DE COMERCIO Y FOMENTO INDUSTRIAL
- DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL
- . Dirección General de Ecología
- . Dirección General de Proyectos Ambientales
- GOBIERNO DEL ESTADO DE MEXICO
- . Secretaría de Ecología
- CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE LA TRANSFORMACION
- CONFEDERACION PATRONAL DE LA REPUBLICA MEXICANA
- INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
- PETROLEOS MEXICANOS
- . Auditoría de Seguridad Industrial, Protección Ambiental y Ahorro de Energía
- . Gerencia de Protección Ambiental y Ahorro de Energía
- . Pemex-Gas y Petroquímica Básica
- . Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental
- ASOCIACION NACIONAL DE PRODUCTORES DE AUTOBUSES, CAMIONES Y TRACTOCAMIONES, A.C.
- ASOCIACION NACIONAL DE PRODUCTORES DE AGUAS ENVASADAS, S.A. DE C.V.
- ASOCIACION MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ, A.C.
- KENWORTH DE MEXICO, S.A. DE C.V.
- MERCEDES BENZ DE MEXICO

1. OBJETO

Esta norma oficial mexicana establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas totales y opacidad de humo, provenientes del escape de motores nuevos, que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos.

2. CAMPO DE APLICACION

Esta norma oficial mexicana es de observancia obligatoria para los fabricantes e importadores de los motores que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores nacionales o importados, referidos en el punto anterior.

3. REFERENCIAS

NMX-AA-23 Terminología.

4. DEFINICIONES

4.1 Año-Modelo del motor

El periodo comprendido entre el 1o. de enero del año en curso al 31 de diciembre del mismo año.

4.2 Autobús urbano de servicio ligero-pesado y mediano-pesado

El vehículo de transporte pesado para pasajeros con motor diesel de hasta 250 HP y peso bruto vehicular de hasta 33, 000 libras (14, 969 kilogramos), con capacidad de quince o más pasajeros que se dedica principalmente a la operación interurbana; es decir, dentro de los límites de una ciudad o de una gran área metropolitana. La operación del autobús urbano se caracteriza por recorridos cortos y paradas frecuentes. Para facilitar este tipo de operación se instalan normalmente más de una entrada de acceso y salida rápida. Dado que las tarifas se pagan generalmente en efectivo con monedas en lugar de boletos comprados por adelantado, los autobuses urbanos deberán tener equipo para la recolección de las tarifas en efectivo. Los autobuses urbanos se caracterizan también por la ausencia de equipo e instalaciones para viajes de largas distancias tales como sanitarios, compartimientos grandes para equipaje o instalaciones para equipaje de mano.

4.3 Autobús urbano de servicio extra-pesado

El vehículo de transporte pesado para pasajeros con motor diesel que generalmente excede de 250 HP de potencia y con un peso bruto vehicular de más de 33, 000 libras (14, 969 kilogramos), con capacidad de quince o más pasajeros que se dedica principalmente a la operación interurbana; es decir, dentro de los límites de una ciudad o de una gran área metropolitana. La operación del autobús urbano se caracteriza por recorridos cortos y paradas frecuentes. Para facilitar este tipo de operación se instalan normalmente más de una entrada de acceso y salida rápida. Dado que las tarifas se pagan generalmente en efectivo con monedas en lugar de boletos comprados por adelantado, los autobuses urbanos deberán tener equipo para la recolección de las tarifas en efectivo. Los autobuses urbanos se caracterizan también por la ausencia de equipo e instalaciones para viajes de largas distancias tales como sanitarios, compartimientos grandes para equipaje o instalaciones para equipaje de mano.

4.4 Motor a diesel

La fuente de potencia en la cual el combustible se inyecta a las cámaras de combustión del motor para ser encendido durante la operación normal del pistón, mediante calor generado por la compresión y que usa diesel como combustible.

4.5 Motor de Uso Urbano

El motor que se utiliza para la propulsión de un vehículo automotor para el transporte de personas cuyo uso está restringido a las áreas urbanas, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos.

4.6 Peso Bruto Vehicular

El peso real del vehículo expresado en kilogramos, sumado al de su máxima capacidad de carga conforme a las especificaciones del fabricante y al de su tanque de combustible lleno.

4.7 Vehículo Automotor

El vehículo de transporte terrestre de carga o de pasajeros que se utiliza en la vía pública, propulsado por su propia fuente motriz.

4.8 Zona Metropolitana de la Ciudad de México

El área integrada por las 16 Delegaciones Políticas del Distrito Federal y los siguientes 17 municipios del Estado de México: Atizapán de Zaragoza, Coacalco, Cuautitlán de Romero Rubio, Cuautitlán Izcalli, Chalco de Covarrubias, Chimalhuacán, Ecatepec, Huixquilucan, Ixtapaluca, La Paz, Naucalpan de Juárez, Nezahualcóyotl, San Vicente Chicoloapan, Nicolás Romero, Tecámac, Tlalnepantla y Tultitlán.

5. ESPECIFICACIONES

5.1 Los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas totales y opacidad de humo provenientes del escape de los motores nuevos a que se refiere esta norma, tomando en consideración el año-modelo en que se comercializan, son los establecidos en las tablas 1 y 2.

Tabla 1

Motores utilizados en vehículos con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos que usan diesel como combustible.

Año - modelo del motor	Niveles máximos permisibles de emisión g/bhp-h*1			
	HC	CO	NOx	PST
1993 *2 *3	1.3	15.5	5.0	0.25
1994-1997 *2				
Autobús urbano extra-pesado	1.3	15.5	5.0	0.07
Autobús urbano mediano-pesado, ligero-pesado y otros	1.3	15.5	5.0	0.10
1998 en adelante				
Autobús urbano extra-pesado	1.3	15.5	4.0 *4	0.05
Autobús urbano mediano-pesado, ligero-pesado y otros	1.3	15.5	4.0	0.10

**1 Gramos de contaminante por caballo de fuerza de potencia al freno por hora.

*2 Certificado con los métodos, procedimientos y combustible establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, en tanto no se tenga el laboratorio en nuestro país.

*3 Para los motores 1993 se considerará la clasificación año-calendario a partir del día primero de enero de 1993 y años posteriores.

*4 Esta cifra estará sujeta a revisión de acuerdo a la normatividad de los Estados Unidos de América que se publique a su debido tiempo y nunca excederá de 5.0.

Tabla 2

Motores utilizados en vehículos con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos que usan diesel como combustible.

Niveles máximos permisibles de opacidad del humo
 Año - modelo (%)
 del motor

Aceleración	Lug	Pico
1993 *5 *6	20	15 50
1994-1997 *5		
Autobús urbano extra-pesado	20 15	50
Autobús urbano mediano-pesado, ligero-pesado y otros	20 15	50
1998 en adelante		
Autobús urbano extra-pesado	20 15	50
Autobús urbano mediano-pesado, ligero-pesado y otros	20 15	50

*5 Certificado con los métodos, procedimientos y combustible establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, en tanto no se tenga el laboratorio en nuestro país.

*6 Para los motores 1993 se considerará la clasificación año-calendario a partir del día primero de enero de 1993 y años posteriores.

5.2 Los valores establecidos en las tablas 1 y 2 entrarán en vigor cuando Petróleos Mexicanos esté en condiciones de suministrar en todo el territorio nacional el combustible diesel con las especificaciones establecidas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, es decir, con un contenido de azufre de 0.05%; mientras tanto los fabricantes de vehículos y motores a diesel incorporarán su tecnología bajo normas certificadas de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, paralelamente al compromiso de Petróleos Mexicanos de suministrar este tipo de diesel en la zona metropolitana de la Ciudad de México a partir de octubre de 1993 y en todo el territorio nacional se hará cuando Petróleos Mexicanos incremente su capacidad de combustible.

6. VIGILANCIA

6.1 La Secretaría de Desarrollo Social, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente es la autoridad competente para vigilar el cumplimiento de la presente norma oficial mexicana.

7. SANCIONES

7.1 El incumplimiento de la presente norma oficial mexicana será sancionado conforme a lo dispuesto por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, su Reglamento en materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

8. BIBLIOGRAFIA

8.1 Code of Federal Regulations 40, Part 86, subparts I and N, revised July 1990, U.S.A. (Código Federal de Regulaciones 40, parte 86, subpartes I y N, revisado en julio de 1990. Estados Unidos de América).

9. CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

9.1 Esta norma oficial mexicana coincide totalmente con las normas de emisiones para este tipo de motores de Estados Unidos de América.

10. VIGENCIA

10.1 La presente norma oficial mexicana entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el Diario Oficial de la Federación.

10.2 Se abroga el Acuerdo por el que se expidió la norma técnica ecológica NTE-CCAT-010/90, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 21 de febrero de 1991.

Dada en la Ciudad de México, Distrito Federal, a los dieciocho días del mes de octubre de mil novecientos noventa y tres.- El Presidente del Instituto Nacional de Ecología, Sergio Reyes Luján.- Rúbrica.

SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y PESCA

NORMA Oficial Mexicana NOM-045-ECOL-1996, Que establece los niveles máximos permisibles de opacidad del humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel o mezclas que incluyan diesel como combustible.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-045-ECOL-1996, QUE ESTABLECE LOS NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE OPACIDAD DEL HUMO PROVENIENTE DEL ESCAPE DE VEHICULOS AUTOMOTORES EN CIRCULACION QUE USAN DIESEL O MEZCLAS QUE INCLUYAN DIESEL COMO COMBUSTIBLE.

JULIA CARABIAS LILLO, Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, con fundamento en los artículos 32 Bis fracciones I, II, IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 5o. fracciones V y XIX, 6o., 7o. fracciones III y XIII, 8o. fracciones III y XII, 9o., 36, 37 Bis, 110, 111 fracciones III y IX, 112 fracciones V, VII, X y XII, 113, 160 y 171 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 7o. fracciones II y IV, 46 y 49 de su Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; 38 fracción II, 40 fracción X, 41, 43, 45, 46 y 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, y

CONSIDERANDO

Que con fecha 22 de octubre de 1993 se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** la Norma Oficial Mexicana NOM-CCAT-008-ECOL/1993, que establece los niveles máximos permisibles de opacidad del humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel como combustible, y de conformidad con el Acuerdo mediante el cual se reforma la nomenclatura de 58 normas oficiales mexicanas, publicado en el referido Organó Informativo el día 29 de noviembre de 1994, se cambió la nomenclatura de la norma en cuestión, quedando como Norma Oficial Mexicana NOM-045-ECOL-1993.

Que durante la aplicación de la referida Norma se detectaron algunos obstáculos de carácter técnico, por lo que se tuvo la necesidad de llevar a cabo un análisis de la misma por parte de esta Secretaría, por conducto de su Organó Administrativo Desconcentrado Instituto Nacional de Ecología, en coordinación con los sectores público y privado interesados, llegándose a la conclusión de que era necesario hacer una nueva norma en la que sus disposiciones sean congruentes con los adelantos técnicos en la materia, dejando sin efectos la norma citada con anterioridad, motivo por el que se incluyó en el Programa Nacional de Normalización 1996.

Que en cumplimiento a lo dispuesto en la fracción I del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, el 8 de enero de 1996 se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** con carácter de Proyecto la presente Norma Oficial Mexicana bajo la denominación de NOM-045-ECOL-1995, que establece los niveles máximos permisibles de opacidad del humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel como combustible, a fin de que los interesados en un plazo de 90 días naturales, presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, sito en Río Elba número 20, colonia Cuauhtémoc, código postal 06500, México, D.F.

Que durante el plazo a que se refiere el considerando anterior, los análisis a que se refiere el artículo 45 del Ordenamiento legal antes citado, estuvieron a disposición del público para su consulta en el domicilio del referido Comité.

Que de acuerdo con lo que disponen las fracciones II y III del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, los comentarios presentados por los interesados fueron analizados en el seno del citado Comité, realizándose las modificaciones procedentes, entre las cuales se encuentra el título de la presente Norma; las respuestas a los comentarios de referencia fueron publicados en el **Diario Oficial de la Federación** de fecha 22 de noviembre de 1996.

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de normas oficiales mexicanas, el Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, en sesión de fecha 30 de enero de 1997, aprobó la presente Norma Oficial Mexicana bajo la denominación de NOM-045-ECOL-1996, que establece los niveles máximos permisibles de opacidad del humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel o mezclas que incluyan diesel como combustible; por lo que he tenido a bien expedir la siguiente

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-045-ECOL-1996, QUE ESTABLECE LOS NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE OPACIDAD DEL HUMO PROVENIENTE DEL ESCAPE DE VEHICULOS AUTOMOTORES EN CIRCULACION QUE USAN DIESEL O MEZCLAS QUE INCLUYAN DIESEL COMO COMBUSTIBLE.

ÍNDICE

0. Introducción
1. Objetivo y campo de aplicación
2. Referencias
3. Definiciones
4. Especificaciones
5. Grado de concordancia con normas y recomendaciones internacionales
6. Bibliografía
7. Observancia de esta Norma

0. Introducción

Los vehículos automotores en circulación que usan diesel como combustible generan emisiones de humo a la atmósfera, debido a las características de los motores y combustible utilizado, incrementando su emisión por varios factores como pueden ser: el desajuste de la alimentación del combustible al motor, la altitud de la región del país en relación al nivel del mar, la falta de mantenimiento preventivo y correctivo del motor, por lo que es necesario prevenir y controlar dichas emisiones estableciendo en esta Norma Oficial Mexicana los niveles máximos permisibles de opacidad del humo que aseguren la preservación del equilibrio ecológico y la protección al ambiente.

1. Objetivo y campo de aplicación

Esta Norma Oficial Mexicana establece los niveles máximos permisibles de opacidad del humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel o mezclas que incluyan diesel como combustible y es de observancia obligatoria para los responsables de los centros de verificación vehicular, así como para los responsables de los citados vehículos.

Se excluyen de la aplicación de la presente Norma, la maquinaria equipada con motores diesel utilizada en las industrias de la construcción, minera y de actividades agrícolas.

2. Referencias

Norma Mexicana NMX-AA-013-1976, Evaluación de la opacidad del humo proveniente de vehículos automotores equipados con motor diesel, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 1 de junio de 1976.

Norma Mexicana NMX-AA-23, Protección al ambiente-Contaminación atmosférica-Terminología, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 15 de julio de 1986.

Norma Oficial Mexicana NOM-077-ECOL-1995, Que establece el procedimiento de medición para la verificación de los niveles de emisión de la opacidad del humo proveniente del escape de los vehículos automotores en circulación que usan diesel como combustible, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 13 de noviembre de 1995.

3. Definiciones

3.1 Año-modelo del motor

El periodo comprendido entre el 1 de enero de un año y el 31 de diciembre del mismo.

3.2 Año-modelo del vehículo

El periodo comprendido entre el 1 de noviembre de un año y el 31 de octubre del siguiente.

3.3 Coeficiente de absorción de luz (K)

El coeficiente de absorción de una columna diferencial de gas de escape a la presión atmosférica y a una temperatura de 70°C (setenta grados centígrados) expresado en m-1 (metros a la menos uno).

3.4 Humo del diesel

El residuo resultante de una combustión incompleta que se compone en su mayoría de carbón, cenizas y de partículas sólidas visibles en el ambiente.

3.5 Humo negro

Son partículas compuestas de carbón (hollín), de tamaño usualmente menores a un micrón, las cuales escaparon al proceso de combustión en el motor.

3.6 Humos blanco o azul

Son partículas compuestas esencialmente de líquido incoloro, que refractan y reflejan la luz observada.

Nota: El color observado resulta del índice de refracción del líquido contenido en las gotas y al tamaño de las mismas. El humo blanco usualmente se debe al vapor de agua. El humo azul usualmente se debe a la presencia de aceite lubricante en las cámaras de combustión.

3.7 Motor diesel

La fuente de potencia que se caracteriza por el combustible que es encendido dentro de la cámara debido al calor producido por la compresión del aire dentro de la misma.

3.8 Opacidad

La condición en la cual una materia impide parcial o totalmente el paso del haz de luz.

3.9 Vehículo automotor

El vehículo de transporte terrestre que se utiliza en vía pública, tanto de carga como de pasajeros, propulsado por su propia fuente motriz.

3.10 Vehículo en circulación

El vehículo automotor que transita por la vía pública.

4. Especificaciones

4.1 Los niveles máximos permisibles de opacidad del humo, proveniente del escape de los vehículos automotores en circulación equipados con motor a diesel, con peso bruto vehicular de hasta 2,727 kilogramos, en función del año-modelo del vehículo, expresado en coeficiente de absorción de luz, son los establecidos en la Tabla 1 de esta Norma Oficial Mexicana.

TABLA 1
NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE OPACIDAD DEL HUMO EN FUNCION DEL AÑO-MODELO DEL VEHICULO

Año-modelo del vehículo	Coefficiente de absorción de luz (m-1)	Por ciento de opacidad (%)*
1995 y anteriores	1.99	57.61
1996 y posteriores	1.07	37.04

Nota: (*) Expresado como valor referencial.

4.2 Los niveles máximos permisibles de opacidad del humo, proveniente del escape de los vehículos automotores en circulación equipados con motor diesel con peso bruto vehicular de más de 2,727 kilogramos, en función del año-modelo del motor, expresado en coeficiente de absorción de luz, son los establecidos en la Tabla 2 de esta Norma Oficial Mexicana.

TABLA 2
NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE OPACIDAD DEL HUMO EN FUNCION DEL AÑO-MODELO DEL MOTOR

Año-modelo del motor	Coefficiente de absorción de luz (m-1)	Por ciento de opacidad (%)*
1990 y anteriores	1.99	57.61
1991 y posteriores	1.27	42.25

Nota: (*) Expresado como valor referencial.

4.3 El método de prueba y el equipo a utilizar para determinar la opacidad del humo señalada en las tablas 1 y 2 de la presente Norma, se establecen en la Norma Oficial Mexicana NOM-077-ECOL-1995, referida en el punto 2 de esta Norma.

5. Grado de concordancia con normas y recomendaciones internacionales

Esta Norma Oficial Mexicana coincide parcialmente con la Norma Americana SAE J-1667.-Snap-aceleration smoke test procedure for heavy-duty diesel powered vehicles Issued 1996-02. U.S.A. (Procedimiento de prueba de opacidad con aceleración instantánea para vehículos pesados con motor a diesel. Febrero de 1996. E.U.A.).

6. Bibliografía

6.1 Code of Federal Regulations 40. Part 81 to 99, revised July 1994, U.S.A. (Código de Regulaciones Federales 40. Parte 81 a 99, revisado en julio de 1994. Estados Unidos de América).

6.2 Diesel Engine Smoke Measurement - SAE J 255A. (Medición del Humo de Motores Diesel-SAE J 255A).

7. Observancia de esta Norma

7.1 La vigilancia del cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana corresponde a la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, los gobiernos del Distrito Federal, de los estados y de los municipios, en el ámbito de sus respectivas jurisdicciones, cuyo personal realizará los trabajos de inspección y vigilancia que sean necesarios. Las violaciones a la misma se sancionarán en los términos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, su Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

7.2 La presente Norma Oficial Mexicana abroga a su similar NOM-045-ECOL-1993 (antes NOM-CCAT-008-ECOL/1993), publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 22 de octubre de 1993.

7.3 La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

México, Distrito Federal, a los doce días del mes de febrero de mil novecientos noventa y siete.- La Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, **Julia Carabias Lillo**.- Rúbrica.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-085-ECOL-1994, CONTAMINACION ATMOSFERICA-FUENTES FIJAS.- PARA FUENTES FIJAS QUE UTILIZAN COMBUSTIBLES FOSILES SOLIDOS, LIQUIDOS O GASEOSOS O CUALQUIERA DE SUS COMBINACIONES, QUE ESTABLECE LOS NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION A LA ATMOSFERA DE HUMOS, PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES, BIOXIDOS DE AZUFRE Y OXIDOS DE NITROGENO Y LOS REQUISITOS Y CONDICIONES PARA LA OPERACIÓN DE LOS EQUIPOS DE CALENTAMIENTO INDIRECTO POR COMBUSTION, ASI COMO LOS NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION DE BIOXIDO DE AZUFRE EN LOS EQUIPOS DE CALENTAMIENTO DIRECTO POR COMBUSTION.

(Publicada en el D.O.F. de fecha 02 de diciembre de 1994)¹

PREFACIO

En la elaboración de esta Norma Oficial Mexicana participaron:

- **SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL**
 - . Instituto Nacional de Ecología
 - . Procuraduría Federal de Protección al Ambiente

- **SECRETARIA DE COMERCIO Y FOMENTO INDUSTRIAL**
 - . Dirección General de Normas

- **SECRETARIA DE SALUD**
 - . Dirección General de Salud Ambiental

- **SECRETARIA DE ENERGIA, MINAS E INDUSTRIA PARAESTATAL**
 - . Subsecretaría de Hidrocarburos

- **GOBIERNO DEL ESTADO DE MEXICO**
 - . Secretaría de Ecología

- **DEPARTAMENTO DEL DISTRITO FEDERAL**
 - . Dirección General de Proyectos Ambientales
 - . Dirección General de Ecología
 - . Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el Valle de México

- **COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD**
 - . Gerencia de Protección Ambiental

- **PETROLEOS MEXICANOS**
 - . Auditoría de Seguridad Industrial, Protección Ambiental y Ahorro de Energía

¹ Modificación a la norma NOM-085-ECOL-1994, publicada en el DOF de fecha 11 de noviembre de 1997.

- . Gerencia de Protección Ambiental y Ahorro de Energía
- . Pemex-Refinación
- . Pemex-Gas y Petroquímica Básica
- . Gerencia de Seguridad Industrial y Protección Ambiental
- **ASOCIACION MEXICANA DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ, A.C.**
- **ASOCIACION NACIONAL DE PRODUCTORES DE AUTOBUSES, CAMIONES Y TRACTOCAMIONES, A.C.**
- **ASOCIACION NACIONAL DE LA INDUSTRIA QUIMICA**
- **CAMARA NACIONAL DEL CEMENTO**
- **CAMARA NACIONAL DE LAS INDUSTRIAS DE LA CELULOSA Y DEL PAPEL**
- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE BAÑOS Y BALNEARIOS**
- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA FARMACEUTICA**
- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA HULERA**
- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE ACEITES, GRASAS Y JABONES**
- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE LAVANDERIAS**
- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA PANIFICADORA**
- **CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE LA TRANSFORMACION**
- **CONFEDERACION PATRONAL DE LA REPUBLICA MEXICANA**
- **CELANESE MEXICANA, S.A.**
- **INDUSTRIAL QUIMICA DE MEXICO**

1. OBJETO

Norma Oficial Mexicana para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión; así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

2. CAMPO DE APLICACION

Norma Oficial Mexicana para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos y gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, será de observancia obligatoria para el uso de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como para los equipos de generación eléctrica que utilizan la tecnología de ciclo combinado. Será obligatoria igualmente sólo en emisiones de bióxido de azufre, para el uso de los equipos de calentamiento directo por combustión.

Se exceptúan los equipos domésticos de calentamiento de agua, de calefacción y las estufas utilizados en casas habitación, escuelas, hospitales y centros recreativos, en las industrias cuando estos equipos sean utilizados en las áreas de servicios al personal, sin embargo, aplicará para el caso de industrias, comercios y servicios, cuando los equipos y sistemas de combustión en lo individual o la suma de varios rebasen los 10 cc de capacidad nominal en cada instalación.

También se exceptúan los quemadores industriales de campo, el sistema de regeneración de las plantas de desintegración catalítica, las plantas recuperadoras de azufre y los procesos de calentamiento directo que producen bióxido de azufre adicional al proveniente del combustible.

3. REFERENCIAS

- NMX-AA-01 Determinación de la densidad aparente visual de humo.
- NMX-AA-09 Determinación de flujo de gases en un conducto por medio de un tubo pitot.
- NMX-AA-10 Determinación de emisión de material particulado contenido en los gases que fluyen por conducto.
- NMX-AA-23 Terminología.
- NMX-AA-35 Determinación de bióxido de carbono, monóxido de carbono y oxígeno en los gases de combustión.
- NMX-AA-54 Determinación del contenido de humedad en los gases que fluyen por conducto.
- NMX-AA-55 Determinación de bióxido de azufre en gases que fluyen por un conducto.

4. DEFINICIONES

4.1 Calentamiento directo.

La transferencia de calor por flama, gases de combustión o por ambos, al entrar en contacto directo con los materiales del proceso.

4.2 Calentamiento indirecto.

La transferencia de calor por gases de combustión que no entran en contacto directo con los materiales del proceso.

4.3 Capacidad nominal.

La potencia térmica de diseño de un equipo de combustión indicada por el fabricante.

4.4 Certificado de emisión.

El documento expedido por la Secretaría de Desarrollo Social que acredita la cantidad de contaminantes a la atmósfera que puede emitir una fuente fija en un año de acuerdo a su capacidad nominal y al nivel regional de emisiones.

4.5 Combustibles fósiles sólidos, líquidos y gaseosos.

4.5.1. Los combustibles sólidos se refieren a las variedades de carbón mineral cuyo contenido fijo de carbono varía desde 10% hasta 90% en peso y al coque de petróleo.

4.5.2. Los combustibles fósiles líquidos o gaseosos son los derivados del petróleo y gas natural tales como petróleo diáfano, diesel, combustóleo, gasóleo, gas L.P., butano, propano, metano, isobutano, propileno, butileno o cualquiera de sus combinaciones.

4.6 Ciclo combinado

Proceso para la obtención de calor en dos etapas que incluye en la primera, la generación de gases de combustión y la expansión de los mismos y en la segunda, transferencia y recuperación del calor con propósito de generación de energía eléctrica.

4.7 Consumo energético horario.

Es la cantidad empleada de un combustible por hora multiplicada por su poder calorífico y se expresa en MJ/h.

4.8 Densidad de humo

La concentración de partículas sólidas o líquidas transportadas por la corriente de gases producto de una combustión incompleta.

4.9 Equipo de combustión existente

El instalado y/o el proyectado y aprobado para su instalación por la autoridad competente antes de la publicación de la presente Norma Oficial Mexicana.

4.10 Equipo de combustión nuevo

El instalado por primera vez, por sustitución de un equipo existente o aprobado por la autoridad competente, en fecha posterior a la publicación de la presente Norma Oficial Mexicana.

4.11 Fuente Fija

La instalación o conjunto de instalaciones pertenecientes a una sola persona física o moral, ubicadas en una poligonal cerrada que tenga como finalidad desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales o de servicios o actividades que generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera.

4.12 Límite de emisión ponderada.

El promedio permisible de descarga de un contaminante a la atmósfera, aplicable a cada fuente fija.

4.13 Monitoreo continuo.

El que se realiza con equipo automático con un mínimo de 15 lecturas en un periodo no menos a 60 min. y no mayor a 360 min. El resultado del monitoreo es el promedio del periodo muestreado.

4.14 Número de mancha.

El valor numérico que se obtiene al comparar la mancha producto del paso de un cierto volumen de gas de combustión por un papel filtro con las tonalidades de la escala patrón equivalente.

4.15 Operación de arranque del equipo de combustión.
El inicio de operación de los procesos de combustión.

4.16 Operación de soplado.

La limpieza de hollín de los tubos de una caldera mediante la inyección de aire, vapor u otro fluido a presión

4.17 Resto del país.

Es toda la extensión territorial nacional excluyendo la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, (ZMCM) y las Zonas Críticas.

4.18 Región.

Se consideran regiones a la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y cada una de las zonas críticas.

4.19 Zona Metropolitana de la Ciudad de Guadalajara.

El área integrada por los siguientes municipios del Estado de Jalisco: Guadalajara, Ixtlahuacán del Río, Tlaquepaque, Tonalá, Zapotlanejo y Zapopan.

4.20 Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM)

El área integrada por las 16 Delegaciones Políticas del Distrito Federal y los siguientes 17 municipios del Estado de México: Atizapán de Zaragoza, Coacalco, Cuautitlán de Romero Rubio, Cuautitlán Izcalli, Chalco de Covarrubias, Chimalhuacán, Ecatepec, Huixquilucan, Ixtapaluca, La Paz, Naucalpan de Juárez, Nezahualcóyotl, San Vicente Chicoloapan, Nicolás Romero, Tecámac, Tlalnepantla y Tultitlán.

4.21 Zona Metropolitana de la Ciudad de Monterrey.

El área integrada por los siguientes municipios del Estado de Nuevo León: Monterrey, Apodaca, General Escobedo, Guadalupe, San Nicolás de los Garza, San Pedro Garza García, Santa Catarina y Juárez.

4.22 Zonas Críticas

Se consideran Zonas Críticas (ZC): las zonas metropolitanas de Monterrey y Guadalajara; los centros de población de: Coatzacoalcos-Minatitlán (municipios de Coatzacoacos, Minatitlán, Ixhuatlán del Sureste, Cosoleacaque y Nanchital), en el Estado de Veracruz; Irapuato-Celaya-Salamanca (municipio de Celaya, Irapuato, Salamanca y Villagrán), en el Estado de Guanajuato; Tula-Vito-Aspasco (municipios de Tula de Allende, Tepeji de Ocampo, Tlahuelipan, Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Tlaxoapan y Apaxco) en los estados de Hidalgo y de México; corredor industrial de Tampico-Madero-Altamira (municipios de Tampico, Altamira y Cd. Madero), en el Estado de Tamaulipas; el Municipio de Tijuana, en el Estado de Baja California y el Municipio de Cd. Juárez, en el Estado de Chihuahua.

4.23 Nivel regional de emisión

El promedio permisible de descarga de un contaminante a la atmósfera, aplicable a un conjunto de fuentes fijas localizadas en una zona crítica.

5. ESPECIFICACIONES

5.1 Los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, óxidos de nitrógeno y bióxido de azufre de los equipos de combustión de las fuentes fijas a que se refiere esta Norma Oficial Mexicana, son los establecidos en las tablas 4 y 5.

5.2 Cuando existan dos o más ductos de descarga cuyos equipos de combustión utilicen en forma independiente o conjunta combustibles fósiles sólidos, líquidos y gaseosos, podrán sujetarse a los valores de emisión contemplados en las tablas 4 y 5 o ponderar las emisiones de sus ductos de descarga en función de la capacidad térmica del equipo o conjunto de equipos de combustión mediante la utilización de la ecuación (1) y de la combinación de los combustibles fósiles utilizados de acuerdo a la Tabla 1; y cuyo resultado deberá de cumplir con el límite máximo promedio permisible, que resulta de promediar ponderadamente los límites máximos permisibles de emisión contemplados en las tablas 4 y 5 de los equipos de combustión de una fuente fija al utilizar la ecuación (2).

TABLA 1

Combinación de combustibles	Límite de Referencia
Gas/líquido	Líquidos
Gas/sólido	Sólidos
Líquido/sólido	Líquidos

Gas/líquido/sólido	Líquidos
--------------------	----------

Como alternativa la ecuación (3) para aquellos equipos de combustión que individualmente no cuenten con un sistema de medición y registro de alimentación de combustible.

Ecuación 1

$$E_{p_{CT}} = \frac{E_{CT1} \cdot CT_1 + E_{CT2} \cdot CT_2 + \dots + E_{CTn} \cdot CT_n}{CT_1 + CT_2 + \dots + CT_n}$$

Donde:

EP_{CT} = Emisión ponderada expresada en kg/10⁶ kcal

E_{CT1} = Emisión de contaminante determinado en cada equipo de combustión expresada en kg/10⁶ kcal.

CT_i = Carga térmica de cada equipo de combustión, expresada en kcal/h. Se obtiene al multiplicar el consumo de combustible por su poder calorífico.

i = 1,2... n en donde "n" es el número de equipos de combustión existentes en una misma fuente.

Ecuación 2

$$LEP = \frac{LE_1 \cdot C_1 + LE_2 \cdot C_2 + \dots + LE_n \cdot C_n}{C_1 + C_2 + \dots + C_n}$$

Donde:

LEP = Límite Máximo Promedio Permissible por Fuente Fija expresada en kg/10⁶ kcal. o partes por millón en volumen

LE_i = Límite Máximo Permissible de Emisión de contaminantes para el equipo de combustión i, seleccionado de las tablas 4 o 5 en función del tipo de combustible, expresado en kg/10⁶ kcal. o partes por millón de volumen

C_i = Consumo energético del equipo de combustión i expresado en kg/10⁶ kcal. por hora (Anexo 5).

i = Número consecutivo (1,2,3.....,n) que se asigna a las fuentes existentes.

n = Número total de equipos de combustión existentes dentro de un mismo predio.

Ecuación 3

$$E_{pQ} = \frac{E_1 \cdot Q_1 + E_2 \cdot Q_2 + \dots + E_n \cdot Q_n}{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n}$$

Donde:

EPQ = Emisión ponderada en base a flujo en chimenea, expresada en unidades de concentración según se indica en las tablas 4 y 5.

E_i = Emisión determinada en cada equipo de combustión, expresada en unidades de concentración según se indica en las tablas 4 y 5.

i = 1,2,...,n

Q = Flujo en chimenea expresado en m³/min. a condiciones de 760 mm de Hg a 25°C, base seca y 5% de oxígeno.

5.3 Las fuentes fijas cuya capacidad total en equipos de combustión sea mayor a 43,000 MJ/h, deberán respaldar el total de las emisiones de bióxido de azufre con certificados de emisión, los cuales serán asignados con base en los niveles regionales establecidos en la Tabla 2 y no deberán sobrepasar los límites de emisión ponderada indicados en la Tabla 5.

TABLA 2

REGION	EMISION DE SO ₂ (kg/10 ⁶ Kcal)
Zona Metropolitana de la Ciudad de México	0.36
Zonas Críticas	1.44

Conforme a las disposiciones jurídicas aplicables, la Secretaría de Desarrollo Social establecerá el esquema de regionalización, los procedimientos y el programa para que las fuentes fijas a que se refiere este numeral, cumplan con los límites de emisión ponderada por fuente fija, así como los niveles regionales de emisión, tomando en consideración el avance de los programas de infraestructura de suministro de combustibles.

5.4 Los equipos de combustión existentes deberán cumplir con los límites de óxidos de nitrógeno consignados en la Tabla 4 a partir de 1998 con los límites de la Tabla 5. Todo equipo de combustión nuevo deberá cumplir con los límites e emisiones de óxidos de nitrógeno consignados en la Tabla 5.

5.5 La operación de soplado que requieren los equipos de combustión de proceso continuo que utilicen combustibles sólidos o líquidos, deberá efectuarse con una frecuencia

de por lo menos una vez por turno o de acuerdo a las especificaciones del fabricante. El tiempo de soplado no deberá exceder de 25 min. por soplador o deshollinador, cuando se trate de equipos con capacidad mayor a 43,000 MJ/h y de 10 min. para los menores.

5.6 Los combustibles que se distribuyan en México deberán cumplir con la calidad ecológica necesaria para cumplir con los límites máximos permisibles de contaminantes establecidos en esta Norma. Las empresas que suministren combustibles sólidos y líquidos deberán certificar en las facturas de embarque de éstos, el contenido de azufre expresado en por ciento en peso. La descarga de bióxido de azufre a la atmósfera de equipos que usen combustibles gaseosos, sólidos y líquidos o cualquiera de sus combinaciones, se calculará con base en el consumo mensual de éstos y al contenido de azufre certificado por el proveedor.

Para efectos de verificación y en su caso, de sanción, el nivel de emisión se calculará mediante la ecuación 4:

Ecuación 4

$$Ne = \frac{\sum Qi * FECi * Fci}{\sum Qi * Fci}$$

Donde:

i = Número de combustibles/equipos que se utilizan.

Qi = Cantidad de combustible consumido en un equipo durante un periodo determinado.

FECi = Factor de emisiones específico al tipo de combustible, según datos de la Tabla 3.

Fci = Factor de conversión para obtener el nivel de emisiones en kg de SO₂/10⁶ kcal.

Ne = Nivel de emisión.

TABLA 3

Combustible	Factor de emisión kg de SO ₂ /10 ⁶ kcal
Combustóleo con 0% en peso de azufre	2.04
Combustóleo con 2% en peso de azufre	4.08
Combustóleo con 4% en peso de azufre	8.16
Diesel con 0.5% en peso de azufre	0.91
Gas Natural	0 (Cero)

Para los combustibles que no están contemplados en esta tabla, el factor de emisión se calculará de acuerdo a la ecuación 5.

$$\text{Factor de emision} = \frac{\%S \left[\frac{\text{KgS}}{\text{KgCombustible}} \right] * 2 \left[\frac{\text{KgSO}_2}{\text{KgS}} \right]}{\text{Poder calorifico} \left[\frac{10^6 \text{Kcal}}{\text{Kgcombustible}} \right]} = \left[\frac{\text{KgSO}_2}{10^6 \text{Kcal}} \right]$$

Donde:

% S = % en peso de azufre del combustible.

6. REQUISITOS Y CONDICIONES PARA LA OPERACIÓN DE LOS EQUIPOS DE COMBUSTION

6.1 Requisitos

6.1.1 Los responsables de los equipos de combustión de las fuentes fijas referidas en esta Norma Oficial Mexicana deben observar, según proceda, los siguientes requisitos de operación:

6.1.1.1 Llevar una bitácora de operación y mantenimiento de los equipos de combustión, medición y análisis de las emisiones y de los certificados de calidad del combustible empleado.

6.1.1.2 La bitácora deberá tener como mínimo la siguiente información:

Control de operación: fecha, turno, hora de reporte, presión de vapor, temperatura de gases, temperatura del agua de alimentación, temperatura y presión de combustión, color de humo, purga de fondo, purga de nivel, disparo válvula de seguridad, consumo de combustible. Controles: de presión, bomba agua de alimentación paro y arranque, paro por fallo de flama.

Control de emisiones contaminantes: eficiencia, temperatura de gases, aire en exceso, O₂, CO₂, opacidad de humo, datos del combustible empleado según certificado, análisis de emisiones según Tabla 6: densidad de humo, partículas (PST), bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y análisis de agua de alimentación.

6.1.1.3 La medición y análisis de las emisiones deben realizarse con la frecuencia y métodos que se indican en la Tabla 6.

6.1.1.4 Los métodos equivalentes a que se refiere la Tabla 6 tendrán que ser los que se consideran en el Anexo 3 de esta Norma Oficial Mexicana, o algún otro que demuestre la misma precisión con previa autorización de la autoridad competente.

6.2 Condiciones

6.2.1 Los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera establecidos en las tablas 4 y 5 de la presente Norma Oficial Mexicana sólo podrán rebasarse en el caso de:

6.2.1.1 Operaciones de arranque del equipo de combustión, siempre que no excedan 15 min. y la operación no se repita más de dos veces al día en equipos de capacidad menor a 43,000 MJ/h y 18 hrs para alcanzar la máxima carga o capacidad en los equipos mayores de 43,000 MJ/h.

Cuando por las características de los procesos y/o de los equipos de combustión se justifique técnicamente que se requiere mayor tiempo para su arranque, lo deberán comunicar a la autoridad competente.

6.2.1.2 Operaciones de soplado, siempre y cuando se ajusten a lo establecido en el punto 5.5 de esta Norma

6.2.2 Para los efectos de cuantificación de las emisiones de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno deben seguirse los procedimientos establecidos en las Normas Mexicanas correspondientes, o en su caso, los que establezca la autoridad competente.

6.2.3 Cuando por una chimenea confluyan otras corrientes gaseosas para ser descargadas a la atmósfera conjuntamente con las generadas por las de combustión, la medición de las emisiones deberá realizarse por separado.

6.2.4 En el caso de que no se cuente con las especificaciones sobre la capacidad nominal de combustión, ésta se determinará mediante la ecuación 6.

Ecuación 6

$$H_n = H_c \quad V$$

Donde:

H_n = Capacidad térmica del equipo de combustión, expresada en megajoules por hora, (MJ/h).

H_c = Poder calorífico del combustible empleado, expresado en megajoules por kilogramo, (MJ/kg).

V = Consumo de combustible, expresado en kilogramos por hora, (kg/h).

6.2.5 Cuando se utilicen simultánea o alternadamente dos o más combustibles sólidos, líquidos o gaseosos, la capacidad nominal del equipo de combustión se determinará mediante la ecuación 7.

Ecuación 7

$$Hp_n = \frac{H_{c1} * V_1 + H_{c2} * V_2 + \dots + H_{cn} * V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

Donde:

Hp_n = Capacidad térmica ponderada del equipo de combustión, expresada en megajoules por hora (MJ/h).

H_{c_i} = Poder calorífico de cada uno de los combustibles empleados, expresado en megajoules por kilogramo (MJ/kg).

V_i = Consumo de cada combustible, expresado en kilogramo por hora (kg/h).

i = 1,2,..., n en donde "n" es el número de combustibles usados en un mismo equipo de combustión.

Para la presente Norma Oficial Mexicana se consideran los poderes caloríficos de los combustibles fósiles sólidos, líquidos y gaseosos indicados en el Anexo 4.

7. VIGILANCIA.

7.1 La Secretaría de Desarrollo Social por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, así como los Gobiernos del Distrito Federal, de las entidades federativas y, en su caso, de los municipios, en el ámbito de sus respectivas competencias, vigilarán el cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana.

8. SANCIONES.

8.1 El incumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana, será sancionado conforme a lo dispuesto por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, su Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Atmósfera y los demás ordenamientos jurídicos aplicables.

9. VIGENCIA.

9.1 La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

9.2⁽²⁾ Los límites de emisión establecidos en la tabla 2 y los niveles regionales a que se refiere el numeral 5.3, serán aplicables a partir de que opere la instrumentación del esquema de certificados de emisión transferibles, lo que será notificado por la Secretaría mediante

⁽²⁾ Este punto fue modificado, mediante Decreto de modificación a esta norma, publicado en el DOF de 11 de noviembre de 1997.

publicación en el **Diario Oficial de la Federación** al menos un año antes de su entrada en vigor.

Los límites de emisión a que se refiere la tabla 5 serán aplicables a partir del 1o. de enero de 1998, salvo los casos que se determinen conforme a lo dispuesto en el siguiente párrafo.

En las zonas críticas en las que no exista disponibilidad de los combustibles con la calidad ecológica que establezcan las normas oficiales mexicanas respectivas, el Instituto Nacional de Ecología, previa consulta con el Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, suspenderá la aplicación de los límites de emisión de las tablas 2 y 5 por lo que hace a bióxido de azufre y partículas, aplicando los valores señalados en la tabla 4 en tanto subsista dicha situación.

Para efectos del párrafo anterior, las zonas críticas abastecidas por la refinería de Cadereyta (Zona Metropolitana de Monterrey, Nuevo León, el corredor industrial Tampico-Madero-Altamira, Tamaulipas y la termoeléctrica de Samalayuca, Chihuahua), deberán aplicar los límites de emisión de la tabla 4 hasta que la Secretaría notifique por medio del **Diario Oficial de la Federación** al menos 30 días antes de su entrada en vigor, la conclusión del proceso de reconfiguración de dicha refinería.

TRANSITORIO DE LA MODIFICACION A ESTA NORMA, PUBLICADO EN EL D.O.F. EL 11 DE NOVIEMBRE DE 1997.

La presente modificación entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

Dada en la Ciudad de México, D.F., a los siete días del mes de octubre de mil novecientos noventa y siete.- La Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, **Julia Carabias Lillo**.- Rúbrica.

TABLA 4

1994 AL 31 DE DICIEMBRE DE 1997

Notas y significados de siglas en Anexo 1

CAPACIDAD DEL EQUIPO DE COMBUSTION MJ/h	TIPO DE COMBUSTIBLE EMPLEADO	DENSIDAD DEL HUMO	PARTICULAS (PST) mg/m ³ (kg/106 kcal)			BIOXIDO DE AZUFRE ppm V (kg/106 kcal) (1) (2)			OXIDOS DE NITROGENO ppm V (kg/106 kcal) (1) (2)			EXCESO DE AIRE DE COMBUSTION % volumen (4)
			Número de mancha u opacidad	ZMCM	ZC	RP	ZMCM	ZC (5)	RP	ZMCM	ZC (3)	
Hasta 5,250	Combustóleo o gasóleo	4	NA	NA	NA	1100 (4.08)	2100 (7.80)	2600 (9.81)	NA	NA	NA	60
	Otros líquidos	3	NA	NA	NA	1100 (4.08)	2100 (7.81)	2600 (9.81)	NA	NA	NA	
	Gaseosos	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
De 5,250 a 43,000	Líquidos	NA	100 (0.142)	425 (0.804)	600 (0.852)	1100 (4.08)	2100 (7.80)	2600 (9.81)	220 (0.588)	300 (0.801)	400 (1.064)	50
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	220 (0.563)	300 (0.767)	400 (1.023)	
De 43,000 a 110,000	Líquidos	NA	100 (0.142)	425 (0.804)	550 (0.781)	1100 (4.08)	2100 (7.81)	2600 (9.81)	180 (0.481)	300 (0.801)	400 (1.069)	40
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	180 (0.460)	300 (0.767)	400 (1.023)	
Mayor de 110,000	Sólidos	NA	70 (0.105)	325 (0.496)	435 (0.664)	1100 (4.32)	2100 (8.24)	2600 (9.81)	160 (0.449)	280 (0.785)	400 (1.122)	30
	Líquidos	NA	70 (0.099)	325 (0.462)	500 (0.710)	1100 (4.12)	2100 (7.81)	2600 (9.81)	160 (0.427)	280 (0.748)	400 (1.069)	
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	160 (0.409)	280 (0.716)	400 (1.023)	

TABLA 5
1o. ENERO DE 1998 EN ADELANTE

Notas y significados de siglas en Anexo 2

CAPACIDAD DEL EQUIPO DE COMBUSTION MJ/h	TIPO DE COMBUSTIBLE EMPLEADO	DENSIDAD DEL HUMO	PARTICULAS (PST) mg/m ³ (kg/106 kcal)			BIOXIDO DE AZUFRE ppm V (kg/106 kcal)			OXIDOS DE NITROGENO ppm V (kg/106 kcal)			EXCESO DE AIRE DE COMBUSTION % volumen (5)
			(1)	(2)		(1)	(2)		(1)	(2)	(3)	
		Número de mancha u opacidad	ZMCM	ZC (3)	RP	ZMCM	ZC (3)	RP	ZMCM	ZC (4)	RP	
Hasta 5,250	Combustóleo o gasóleo	3	NA	NA	NA	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	NA	NA	NA	50
	Otros líquidos	2	NA	NA	NA	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	NA	NA	NA	
	Gaseosos	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
De 5,250 a 43,000	Líquidos	NA	75 (0.106)	350 (0.497)	450 (0.639)	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	190 (0.507)	190 (0.507)	375 (1.0)	40
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	190 (0.486)	190 (0.486)	375 (0.959)	
De 43,000 a 110,000	Líquidos	NA	60 (0.085)	300 (0.426)	400 (0.568)	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)	30
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	110 (0.281)	110 (0.281)	375 (0.959)	
Mayor de 110,000	Sólidos	NA	60 (0.090)	250 (0.375)	350 (0.525)	550 (2.16)	1100 (4.31)	2200 (8.16)	110 (0.309)	110 (0.309)	375 (1.052)	20
	Líquidos	NA	60 (0.085)	250 (0.355)	350 (0.497)	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)	
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	110 (0.281)	110 (0.281)	375 (0.959)	

**TABLA 6
MEDICION DE ANALISIS Y GASES DE COMBUSTION**

CAPACIDAD DEL EQUIPO DE COMBUSTION MJ/h	PARAMETRO	FRECUENCIA MINIMA DE MEDICION	TIPO DE EVALUACION	TIPO DE COMBUSTIBLE
Hasta 5,250	Densidad de humo	1 vez cada 3 meses	puntual (3 muestras); mancha de hollín	líquido y gas
	CO ₂ , CO, O ₂ , N ₂	1 vez cada 3 meses	puntual (3 muestras); ver anexo 3	líquido y gas
	SO ₂	1 vez cada 3 meses	medición indirecta a través de certificados de calidad de combustibles que emita el proveedor	líquido
De 5,250 a 43,000	Partículas suspendidas totales	una vez por año	isocinético (mínimo durante 60 minutos); 2 muestras definitivas (2)	líquido
	NO _x	una vez por año	continuo (4); quimiluminiscencia o equivalente	líquido y gas
	SO ₂	una vez por año	medición indirecta a través de certificados de calidad de combustibles que emita el proveedor	líquido
	CO ₂ , CO, O ₂ , N ₂	diario	puntual (3 muestras); ver anexo 3 o equivalente	líquido y gas
De 43,000 a 110,000	Partículas suspendidas totales	una vez por año	isocinético (mínimo durante 60 minutos); 2 muestras definitivas	líquido
	NO _x	1 vez cada 6 meses	continuo (4); quimiluminiscencia o equivalente	líquido y gas
	SO ₂	una vez por año	medición indirecta a través de certificados de calidad de combustibles que emita el proveedor	líquido
	CO ₂ , CO, O ₂ , N ₂	una vez por turno	puntual (3 muestras); ver anexo 3 o equivalente	líquido y gas
Mayor de 110,000	Partículas suspendidas totales	1 vez cada 6 meses	isocinético (mínimo durante 60 minutos); 2 muestras definitivas	sólido, líquido
	NO _x	permanente (3)	continuo (4); quimiluminiscencia o equivalente	sólido, líquido y gas
	O ₂	permanente	continua; campo magnético o equivalente, con registrador como mínimo o equivalente	líquido y gas
	SO ₂	una vez por año	medición indirecta a través de certificados de calidad de combustibles que emita el proveedor	sólido, líquido

NOTAS:

(1) Ver 6.1.1.4

(2) Ver 6.1.1.5

(3) El monitoreo continuo de No_x , será permanente en las zonas metropolitanas de las ciudades de México, Guadalajara y Monterrey; con una duración de cuando menos 7 días una vez cada 3 meses en las zonas críticas; y con una duración de cuando menos 7 días una vez cada seis meses en el resto del país.

4) Ver 4.13

Deberán realizarse las mediciones correspondientes a equipos de calentamiento industriales del ambiente de cualquier capacidad en enero y octubre de cada año.

ANEXO 1

NOTAS:

(1) Concentración referidas a 25°C, 760 mm Hg, 5% de oxígeno en volumen y base seca. Entre paréntesis se expresa el equivalente de la concentración en unidades de $\text{kg}/10^6 \text{ kcal}$.

El factor para corregir el O_2 a la base del 5% de oxígeno, se calcula de acuerdo a la ecuación 7.

Ecuación 7

$$E_r = \frac{21 - O_r}{21 - O_m} * E_m$$

Donde:

E_r = Emisión calculada al valor de referencia del O_2

E_m = Emisión medida (No_x o CO)

O_m = Valor medido para el O_2

O_r = Nivel de referencia para el O_2

(2) Los valores de emisión de Partículas, Bióxido de Azufre y Oxidos de Nitrógeno podrán ser determinados con promedios ponderados de fuente fija, haciendo uso del procedimiento descrito en el punto 5.2 de esta Norma.

(3) Se refiere únicamente a las Zonas Metropolitanas de Monterrey y Guadalajara y a las Ciudades de Tijuana, Baja California y Cd. Juárez, Chihuahua.

(4) Determinado con la siguiente ecuación y medido antes del precalentador de aire o de cualquier infiltración que diluya los gases de combustión:

$EA = (O_2 - 0.5 CO) 100 / (0.264 N_2 - O_2 + 0.5 CO)$; DONDE: O_2 , CO y N_2 corresponden al porcentaje en volumen de oxígeno, monóxido de carbono y nitrógeno respectivamente contenidos en los gases de combustión en base seca.

(5) Para efectos del cumplimiento de los límites del bióxido de azufre, el corredor industrial Tampico-Madero-Altamira en el estado de Tamaulipas deberá cumplir con el valor establecido para el resto del país.

SIGNIFICADO DE LAS SIGLAS:

ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México.
ZC	Zonas Críticas.
RP	Resto del País.
NA	No Aplica.

ANEXO 2

NOTAS:

(1) Concentraciones referidas a 25°C, 760 mm Hg, 5% de oxígeno en volumen y base seca. Entre paréntesis se expresa el equivalente de la concentración en unidades de $kg/10^6$ kcal.

El factor para corregir el O_2 a la base del 5% de oxígeno, se calcula de acuerdo a la ecuación 7.

Ecuación 7

$$E_r = \frac{21 - O_r}{21 - O_m} * E_m$$

Donde:

E_r = Emisión calculada al valor de referencia del O_2

E_m = Emisión medida (NO_x o CO)

O_m = Valor medido para el O_2

O_r = Nivel de referencia para el O_2

- 2) Los valores de emisión de Partículas, Bióxido de Azufre y Oxidos de Nitrógeno podrán ser determinados con promedios ponderados de fuente fija, haciendo uso del procedimiento descrito en el punto 5.2 de esta Norma.
- (3) Zonas críticas (especificadas en el punto 4.22 de esta norma).
- (4) Se refiere únicamente a las Zonas Metropolitanas de Monterrey y Guadalajara y a las Ciudades de Tijuana, Baja California y Cd. Juárez, Chihuahua.
- (5) Determinado con la siguiente ecuación y medido antes del precalentador de aire o de cualquier infiltración que diluya los gases de combustión:

$EA = (O_2 - 0.5 CO) 100 / (0.264 N_2 - O_2 + 0.5 CO)$; donde: O_2 , CO y N_2 corresponden al porcentaje en volumen de oxígeno, monóxido de carbono y nitrógeno respectivamente contenidos en los gases de combustión en base seca.

SIGNIFICADO DE LAS SIGLAS:

- ZC** Zonas Críticas.
- NA** No Aplica.
- ZMCM** Zona Metropolitana de la Ciudad de México.
- RP** Resto del país.

ANEXO 3
CONTAMINANTES Y SUS METODOS DE EVALUACION PARA FUENTES FIJAS Y METODOS EQUIVALENTES

CONTAMINANTE	METODO DE EVALUACION	METODO EQUIVALENTE
Densidad de humo	<ul style="list-style-type: none"> • huella o mancha de hollín • opacidad 	-----
Partículas suspendidas totales	<ul style="list-style-type: none"> • isocinético 	-----
Oxidos de nitrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • quimiluminiscencia 	<ul style="list-style-type: none"> • infrarrojo no dispersivo
Oxidos de carbono	<ul style="list-style-type: none"> • infrarrojo no dispersivo • celdas electroquímicas* • orsat (O₂, CO₂ y CO) 	-----
Oxígeno	<ul style="list-style-type: none"> • celdas electroquímicas • paramagnéticos 	<ul style="list-style-type: none"> • orsat (O₂, CO₂ y CO) • óxidos de zirconio (celdas electroquímicas)
SO ₂	medición indirecta a través de certificados de calidad de combustibles que emita el proveedor	Capacidad del equipo de combustión MJ/h Hasta 5,250: <ul style="list-style-type: none"> • vía húmeda (torino) • infrarrojo no dispersivo • celdas electroquímicas Mayores de 5,250: <ul style="list-style-type: none"> • vía húmeda • infrarrojo no dispersivo

* Se calcula el valor dado que no se obtiene por medición directa.

ANEXO 4

PODER CALORIFICO

COMBUSTIBLE	MJ/kg DE COMBUSTIBLE
Gas natural	52
Gas L.P.	48
Butano	49
Isobutano	45
Propano	50
Butileno	49
Propileno	49
Metano	55
Petróleo diáfano	46
Gasolina	47
Diesel	48
Gasóleo	42
Combustóleo pesado	42
Combustóleo ligero	43
Carbón mineral	Variable
Coque de petróleo	31

ANEXO 5

TABLA DE EQUIVALENCIAS

UNIDAD		X	=
MJ	megajoule	239	kcal
MJ	megajoule	0.277	kWh
kcal	kilocaloría	4.186×10^{-6}	MJ
kcal	kilocaloría	1.162×10^{-3}	kWh
kWh	kilovatio hora	3.6	MJ
kWh	kilovatio hora	860.4	kcal
kcal	kilocaloría	3.968	B.T.U.
B.T.U.	Unidad Térmica Británica	0.252	kcal
C.C.	Caballo caldera	35.3	MJ/h
MJ/h	megajoule	0.028	C.C.
S	Azufre	2	SO ₂
SO ₂	Bióxido de azufre	0.5	S

SEGUNDA SECCION
SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES

NORMA Oficial Mexicana NOM-137-SEMARNAT-2003, Contaminación atmosférica.- Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- Control de emisiones de compuestos de azufre.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-137-SEMARNAT-2003, CONTAMINACION ATMOSFERICA.- PLANTAS DESULFURADORAS DE GAS Y CONDENSADOS AMARGOS.- CONTROL DE EMISIONES DE COMPUESTOS DE AZUFRE.

CASSIO LUISELLI FERNANDEZ, Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, con fundamento en los artículos 32 bis fracciones I, II, III, IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 1o., 4o. y 8o. fracción V del Reglamento Interior de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; 5o. fracciones I, II, V y XII, 6o., 15, 36 fracciones I, II y IV, 37, 37 bis, 110 fracciones I y II, 111 fracción III, 111 bis segundo párrafo, 113, 160 y 171 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 1o., 3o. fracciones I y VII y 13, 16 y 17 del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; 38 fracción II, 40 fracciones X y XIII, 47 fracción IV y 51 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 34 y 40 del Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, y

CONSIDERANDO

Que para la protección del aire ambiente es necesario controlar la emisión de contaminantes a la atmósfera, con la finalidad de asegurar la calidad del aire en beneficio de la salud y bienestar de la población y de preservar el equilibrio ecológico en las regiones donde se ubican instalaciones industriales;

Que dado que en el proceso de desulfuración de gas amargo y condensados amargos se genera gas ácido, cuyos componentes principales son bióxido de carbono y ácido sulfhídrico, siendo éste un gas de muy elevada toxicidad, es necesario evitar su liberación a la atmósfera.

Que existen diversos sistemas para el control de estas emisiones, de los cuales el más utilizado es el que se basa en la recuperación de los compuestos de azufre, como azufre elemental en plantas recuperadoras de azufre, las cuales emiten a la atmósfera sólo una fracción de azufre remanente, en forma de bióxido de azufre y trazas de ácido sulfhídrico.

Que la emisión masiva de estos agentes contaminantes a la atmósfera deterioraría la calidad del aire, lo que hace necesario cumplir con una eficiencia mínima de recuperación de azufre, de tal manera que se asegure la calidad del aire, la conservación del equilibrio ecológico y la protección al ambiente.

Que con la aplicación de esta Norma, se logrará reducir las emisiones de dióxido de azufre, considerando las características del proceso productivo.

Que reconociendo que la NOM-085-ECOL-1994, exceptúa a las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos de su campo de aplicación, es necesaria esta Norma para dichas plantas.

Que en cumplimiento a lo dispuesto por el artículo 47 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización con fecha 26 de noviembre de 2002 se publicó en el **Diario Oficial de la Federación**, con carácter de proyecto la presente Norma Oficial Mexicana bajo la denominación Norma Oficial Mexicana NOM-137-ECOL-2002, Contaminación atmosférica.- Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- Control de emisiones de compuestos de azufre, con el fin de que los interesados en un plazo de 60 días naturales posteriores a la fecha de su publicación presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, sito en bulevar Adolfo Ruiz Cortines número 4209, 5o. piso, colonia Jardines en la Montaña, código postal 14210, Delegación Tlalpan, en México, Distrito Federal o al correo electrónico cgarciamoreno@semamat.gob.mx;

Que de acuerdo a lo establecido en el artículo 47 fracciones II y III de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, los interesados presentaron sus comentarios al Proyecto de Norma en cuestión, los cuales fueron analizados por el actual Comité realizándose las modificaciones procedentes al proyecto; las respuestas a los comentarios y modificaciones efectuadas fueron publicadas en el **Diario Oficial de la Federación** el 17 de abril de 2003, en términos de la ley de la materia;

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de normas oficiales mexicanas, el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales en sesión de fecha 31 de enero de 2003, aprobó la presente Norma Oficial Mexicana bajo la siguiente denominación: NOM-137-SEMARNAT-2003, Contaminación atmosférica.- Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos.- Control de emisiones de compuestos de azufre.

Por lo expuesto y fundado, expido la siguiente:

**NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-137-SEMARNAT-2003.- CONTAMINACION
ATMOSFERICA.- PLANTAS DESULFURADORAS DE GAS Y CONDENSADOS AMARGOS.- CONTROL
DE EMISIONES DE COMPUESTOS DE AZUFRE**

CONTENIDO

1. Objetivo
2. Campo de aplicación
3. Referencias
4. Definiciones
5. Especificaciones
6. Requisitos
7. Métodos de prueba
8. Evaluación de la conformidad
9. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas tomadas como base para su elaboración
10. Bibliografía
11. Observancia de esta Norma

1. Objetivo

Esta Norma Oficial Mexicana tiene por objeto establecer las especificaciones y los requisitos del control de emisiones de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos, así como los métodos de prueba para verificar el cumplimiento de la misma.

2. Campo de aplicación

La presente Norma es de observancia obligatoria para todos los responsables de plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos en todo el territorio nacional, con excepción de aquellas cuya capacidad nominal sea menor a 2 toneladas al día, de las ubicadas en plataformas marítimas, así como de las plantas utilizadas en las refinerías de petróleo.

3. Referencias

- | | |
|----------------------|--|
| NMX-AA-009-SCFI-1993 | Contaminación atmosférica.- Fuentes Fijas.- Determinación de flujo de gases en un conducto por medio de tubo Pitot. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1993. |
| NMX-AA-023-1986 | Protección al ambiente.- Contaminación atmosférica.- Terminología. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986. |
| NMX-AA-054-1978 | Determinación del contenido de humedad en los gases que fluyen por un conducto.- Método gravimétrico. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de agosto de 1978. |
| NMX-AA-055-1979 | Determinación de bióxido de azufre en gases que fluyen por un conducto. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 4 de septiembre de 1979. |
| NOM-085-ECOL-1994 | Contaminación atmosférica.- Fuentes Fijas.- Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de diciembre de 1994. |

4. Definiciones

4.1 Azufre convertido o recuperado: Es la cantidad de azufre elemental en estado líquido que se obtiene en las plantas de recuperación de azufre cada 24 horas; esta cantidad de azufre es equivalente a la que dejará de ser emitida a la atmósfera.

4.2 Calibración: Procedimiento de ajuste de la lectura del analizador del equipo para el monitoreo continuo de emisiones a la atmósfera, para llevarlo al valor cero y para que coincida con el valor del gas de calibración.

4.3 Capacidad nominal de la planta recuperadora de azufre o del sistema de control de emisiones: Capacidad instalada expresada en toneladas por día de azufre recuperado; se selecciona para su diseño en función de la carga de azufre que deberá ser tratada en ella.

4.4 Carga de azufre a la planta recuperadora (S_T): Cantidad de azufre en toneladas por día que se extrae al gas amargo o a los condensados amargos y se alimenta al sistema de control de emisiones y, en su caso, a la planta recuperadora de azufre. Se calcula a partir de la concentración de ácido sulfhídrico en el gas ácido que se envía a cada planta recuperadora de azufre y del volumen del mismo.

4.5 Condensados amargos: Hidrocarburos asociados al gas amargo que se condensan por efecto de la variación de la presión y temperatura del fluido; contienen ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2).

4.6 Chimenea del oxidador térmico de gases de cola: Conducto por el que se emite a la atmósfera el remanente de compuestos de azufre de las plantas recuperadoras de azufre en forma de bióxido de azufre y trazas de ácido sulfhídrico.

4.7 Emisión másica de bióxido de azufre ($E(SO_2)$): Cantidad de bióxido de azufre que se emite por la chimenea del oxidador térmico de las plantas recuperadoras de azufre o del sistema de control de emisiones utilizado. Se determina mediante un equipo de monitoreo continuo de emisiones a la atmósfera y se expresa en ton/día.

4.8 Equipo para el monitoreo continuo de emisiones a la atmósfera (EMCE): El equipo completo requerido para la toma de muestra en la chimenea del sistema de oxidación térmica o equivalente, su acondicionamiento, análisis y conexión a sistemas de adquisición de datos que proporcionen un registro permanente de las emisiones a la atmósfera de bióxido de azufre en unidades de masa por unidad de tiempo.

4.9 Gas ácido: Mezcla de ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2) extraídos al gas amargo y condensados amargos en las plantas desulfuradoras.

4.10 Gas amargo: Mezcla gaseosa de hidrocarburos proveniente de los yacimientos de petróleo y gas, que contiene ácido sulfhídrico (H_2S) y bióxido de carbono (CO_2) como impurezas.

4.11 Gas de calibración: Gas de concentración conocida y trazable, con un grado de pureza certificado, utilizado como patrón primario en la calibración de instrumentos de medición.

4.12 Gas de cola: Mezcla de gases que contiene el remanente de compuestos de azufre en forma de ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de azufre (SO_2), disulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS_2) y vapores de azufre que no fue posible retener en el sistema de control de emisiones o en las plantas recuperadoras de azufre y que debe someterse a un proceso de oxidación térmica o equivalente para reducir su toxicidad.

4.13 Oxidador térmico de gases de cola: Equipo de combustión a fuego directo cuya función es la oxidación del ácido sulfhídrico contenido en los gases de cola a bióxido de azufre.

4.14 Planta desulfuradora de gas amargo y condensados amargos; Endulzadora de gas y condensados amargos: Instalación para el tratamiento de gas y condensados amargos en la que se les extraen las impurezas de ácido sulfhídrico y bióxido de carbono.

4.15 Plantas existentes: Plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos y plantas recuperadoras de azufre que ya se encuentran instaladas o en construcción en la fecha de publicación de la presente Norma.

4.16 Planta recuperadora de azufre: Es una instalación para extraer el azufre del gas ácido en forma de azufre líquido, basada en procesos de conversión térmica y/o catalítica, que se utiliza comúnmente para el control de emisiones de los procesos de desulfuración de hidrocarburos.

4.17 Plantas modificadas: Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos y plantas recuperadoras de azufre rediseñadas para incrementar la eficiencia de recuperación, cuya modificación inicie en fecha posterior a la publicación de la presente Norma.

4.18 Plantas nuevas: Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos y plantas recuperadoras de azufre cuya construcción inicie en fecha posterior a la publicación de la presente Norma.

4.19 Resto del país: Es toda la extensión territorial nacional excluyendo las zonas críticas.

4.20 Sistema de control de emisiones a la atmósfera asociado al proceso de desulfuración de gas amargo y condensados amargos; sistema de control de emisiones: Etapa del tratamiento del gas amargo, cuyo objetivo es reducir las emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera; típicamente consta de una planta recuperadora de azufre, un oxidador térmico del gas de cola y un Equipo para el Monitoreo Continuo de Emisiones a la atmósfera (EMCE).

4.21 Zonas críticas: Se consideran zonas críticas (ZC), al igual que en la NOM-085-ECOL-1994, las zonas metropolitanas de las ciudades de México, Guadalajara y Monterrey; los centros de población de: Coatzacoalcos-Minatitlán (municipios de Coatzacoalcos, Minatitlán, Ixhuatlán del Sureste, Cosoleacaque y Nanchital) en el Estado de Veracruz; Irapuato-Celaya-Salamanca (municipios de Celaya, Irapuato, Salamanca y Villagrán) en el Estado de Guanajuato; Tula-Vito-Aspasco (municipios de Tula de Allende, Tepeji de Ocampo, Tlahuelilpan, Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Tlaxoapan y Apaxco) en los estados de Hidalgo y de México; corredor industrial de Tampico-Madero-Altamira (municipios de Tampico, Altamira y Cd. Madero) en el Estado de Tamaulipas; el Municipio de Tijuana en el Estado de Baja California y el Municipio de Cd. Juárez en el Estado de Chihuahua.

5. Especificaciones

5.1 Las plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos existentes, nuevas y modificadas deben controlar sus emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera y medirlas en forma continua.

5.2 La eficiencia mínima de control de emisiones a la atmósfera de compuestos de azufre de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos en condiciones normales de operación es la que se establece en la tabla 1, a excepción de lo indicado en el 5.3 de esta Norma.

Dicha eficiencia se expresa en por ciento de recuperación de azufre y es función de la capacidad nominal del sistema de control de emisiones (X) y de la concentración promedio de H₂S en el gas ácido de entrada al sistema o a las plantas recuperadoras (Y), la cual se determina según el método establecido en el numeral 7.2 de esta Norma.

**TABLA 1.- EFICIENCIA MÍNIMA DE CONTROL DE EMISIONES
(O DE RECUPERACION DE AZUFRE)**

Concentración (% de H ₂ S en el gas ácido), Y	Capacidad Nominal del Sistema o de la Planta Recuperadora de azufre (toneladas de azufre recuperado por día), X		
	2 a 5 ton/día	5 a 300 ton/día	>300 ton/día
> 20	$E_m = 74\%$	$E_m = 85.35 X^{0.0144} Y^{0.0128}$	$E_m = 97.5\%$
10-20	$E_m = 74\%$	$E_m = 90.8\%$	$E_m = 90.8\%$
< 10	$E_m = 74\%$	$E_m = 74\%$	$E_m = 74\%$

5.3 Cualquier planta desulfuradora de gas y condensados amargos nueva que se instale en una zona crítica deberá contar con un sistema de control de emisiones (o de recuperación de azufre) cuya eficiencia mínima sea mayor o igual al 98%, cualquiera que sea su capacidad.

6. Requisitos

6.1 El diseño de los sistemas de control de emisiones de las plantas desulfuradoras de gas ácido y condensados amargos deberá ser tal, que la concentración de ácido sulfhídrico en los gases de salida de la chimenea sea menor o igual a 10 ppm, en volumen.

6.2 Los responsables de la operación de las plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos deben llevar una bitácora de operación y mantenimiento, de cada una de estas plantas, la cual debe permanecer en el centro de trabajo por un periodo mínimo de cinco años y puede ser almacenada y desplegada en forma electrónica y como parte de los controles computarizados con que cuente cada planta. En la bitácora debe registrarse como mínimo la siguiente información:

6.2.1 Control de operación: Fecha, consumo diario de combustible en el oxidador térmico, promedio diario de la temperatura de operación del oxidador térmico, determinación cada 24 horas del volumen en base húmeda de gas ácido alimentado (millones de pies cúbicos por día MMPCD) a condiciones de 1.0 kgf/cm² y 20°C, resultados de la concentración diaria en % mol de H₂S base seca, concentración diaria de compuestos de azufre en el gas de cola, y memoria de cálculo de eficiencia y promedios trimestrales.

6.2.2 Control de emisiones contaminantes: Promedio diario de los siguientes parámetros: concentración de bióxido de azufre y flujo volumétrico de los gases de salida del oxidador térmico, emisión másica en toneladas por día de bióxido de azufre (E (SO₂)) y memoria de cálculo de promedios trimestrales.

6.2.3 Control de Mantenimiento: Intervenciones a los equipos críticos: soplador, reactor térmico, condensadores, oxidador térmico y sistemas de control, cambios de catalizador.

6.3. Para cumplir con el requisito establecido en el numeral 6.2.2 de esta Norma, los responsables deben instalar y mantener en buenas condiciones de operación, equipos de monitoreo continuo de las emisiones de bióxido de azufre.

6.3.1 Estos equipos deben operar cuando menos el 90% del tiempo de operación del sistema de control de emisiones utilizado y deben contar con un sistema de procesamiento de datos automático que registre un mínimo de 12 lecturas por hora, calcule el promedio diario de los parámetros indicados y genere un reporte impreso diario con la fecha y la identificación del equipo, que se anexará a la bitácora.

6.3.2. El método de medición de la concentración de bióxido de azufre en la emisión a la atmósfera por la chimenea del oxidador térmico debe ser el de espectroscopia de absorción en el ultravioleta no dispersivo o un método equivalente y el del flujo volumétrico de gases debe ser el de presión diferencial en un tubo Pitot, sugiriendo llevar a cabo el procedimiento establecido en la NMX-AA-009-SCFI-1993 y siguiendo los procedimientos y cálculos especificados por el fabricante.

6.3.3 Los responsables de la operación de estas plantas deberán instalar y mantener en buenas condiciones Plataformas y Puertos de Muestreo de acuerdo a lo señalado en la Norma Mexicana NMX-AA-009-SCFI-1993, en cada una de las chimeneas de los oxidadores térmicos para la colocación permanente del Sistema de Monitoreo Continuo de Emisiones de SO₂.

Para verificar el funcionamiento del equipo en la chimenea de cada oxidador térmico, deben instalarse por lo menos 2 puertos de muestreo adicionales, colocados 30 centímetros debajo de los requeridos en la NMX-AA-009-SCFI-1993 y formando un ángulo de 45°, a los cuales se tendrá acceso desde la plataforma de muestreo.

7. Métodos de prueba

7.1 La eficiencia del sistema de control de emisiones de bióxido de azufre (E) o la eficiencia de cada planta recuperadora se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$E = 100\% (S_T - S_{GC}) / S_T$$

En donde:

E es la eficiencia del control de emisiones de bióxido de azufre (E); para el caso de utilizar un sistema de recuperación de azufre, ésta es equivalente a la eficiencia de cada planta recuperadora;

S_T es la carga de azufre total en el gas ácido que se alimenta al sistema de control de emisiones o, en su caso a cada planta recuperadora; se determina según la metodología del 7.2, en toneladas por día;

S_{GC} es la cantidad de azufre en el gas de cola, en forma de H₂S, SO₂, COS, CS₂ y vapores de azufre; se determina de acuerdo a lo establecido en el 7.3 y se expresa en toneladas por día.

7.2 Determinación de la carga de azufre S_T : La carga total de azufre en el gas ácido S_T que se alimenta al sistema de control de emisiones o, en su caso, a cada planta recuperadora en toneladas por día se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$S_T(\text{ton/día}) = \frac{36.51 \cdot (F_{ga}) \cdot (\% \text{molH}_2\text{S}_{bh})}{100}$$

En donde:

F_{ga} es el flujo de alimentación de gas ácido en base húmeda (F_{ga}) en millones de pies cúbicos (MMPCD) por día. Se determina con un medidor de gas ácido de carga colocado en la línea principal de alimentación a cada uno de los sistemas de control de emisiones (plantas recuperadoras de azufre) la medición deberá ser compensada por presión, temperatura y por el peso molecular a condiciones de 1.0 kgf/cm² y 20°C. Como elemento primario de medición se puede utilizar un tubo Vénturi, placas de orificio o un sistema equivalente.

% mol de H₂S bh es la concentración promedio de 24 horas de ácido sulfhídrico (%H₂S) en el gas ácido a la entrada del sistema de control de emisiones; se determina mediante análisis de cromatografía de gases con columna empacada y detector de conductividad térmica en base seca, efectuando las correcciones por el contenido de agua.

7.3 Determinación de la cantidad de azufre en el gas de cola S_{GC} : La cantidad de azufre en el gas de cola se obtiene como resultado de la suma de la cantidad de azufre en forma de compuestos de azufre, S_c , y la cantidad de azufre contenido en forma de vapores, S_v :

$$S_{GC}(\text{ton/día}) = S_c(\text{ton/día}) + S_v(\text{ton/día})$$

7.3.1 Determinación de S_c : La cantidad de azufre en toneladas por día contenida en el gas de cola en forma de H₂S, SO₂, COS, CS₂, se determina por la ecuación:

$$S_c(\text{ton/día}) = 0.032064 \cdot \left(\frac{N_{\text{aire}}(\text{Kg - mol/día})}{\% \text{molN}_2} \right) \cdot (\% \text{molH}_2\text{S} + \% \text{molSO}_2 + \% \text{molCOS} + 2(\% \text{molCS}_2))$$

En donde:

% mol H₂S, SO₂, COS, CS₂, N₂ es la composición del gas de cola; se determina mediante análisis cromatográfico en base seca y se calcula su composición en base húmeda;

$N_{\text{aire}}(\text{Kg-mol/día})$ es el flujo molar de nitrógeno que entra a la planta recuperadora; es igual al flujo molar de nitrógeno en el gas de cola, se determina conforme a la ecuación siguiente:

$$N_{\text{aire}}(\text{Kg mol/día}) = F_{\text{aire}}(\text{MMPCD}) \cdot \% \text{molN}_2(\text{bh})_{\text{aire}} \cdot 11.3877$$

En donde:

% mol N₂ (bh) aire es el contenido de nitrógeno del aire en base húmeda;

$F_{\text{aire}}(\text{MMPCD})$ es el flujo total de aire en millones de pies cúbicos por día (MMPCD) que entra a la planta recuperadora.

7.3.2 Determinación de S_v : la cantidad de vapor de azufre en el gas de cola se determina con las ecuaciones siguientes:

$$S_v(\text{ton/día}) = \% \text{molSv} \cdot 7.65 \left(\frac{N_{\text{aire}}(\text{Kgmol/día})}{\% \text{molN}_2(\text{bh})} \right) \cdot 0.032064$$

$$\% \text{molSv} = \text{antilog} \left(6.0849 - \frac{4087.8}{T + 273} \right) \cdot \frac{100}{P_{\text{abs}}}$$

En donde:

- T es la temperatura de salida del gas de cola en °C;
P abs es la presión de vapor del azufre; en Kg/cm²
%mol N₂ (bh) es el contenido de nitrógeno en % mol del gas de cola determinada mediante análisis cromatográfico en base seca y efectuando las correcciones para su determinación en base húmeda.

Esta fórmula es válida para temperaturas del vapor de azufre comprendidas entre 100 y 200°C.

7.4 La eficiencia E así calculada diariamente se compara con la eficiencia mínima requerida señalada en la tabla 1, E_m. Los promedios trimestrales de ambos valores (E^T, E_m) deben cumplir la siguiente ecuación:

$$E^T \geq E_m$$

Para la obtención de los promedios trimestrales anteriores, no se consideran los valores de las lecturas obtenidas durante las siguientes condiciones:

- Operaciones de paro, liberación y enfriamiento de la planta recuperadora para mantenimiento preventivo y correctivo, siempre que no excedan de 96 horas.
- Operaciones de estabilización durante el arranque de la planta, siempre que no excedan de 48 horas.
- Contingencias que impliquen la salida de operación del sistema de reducción de emisiones o partes del mismo, siempre que no excedan de 24 horas.

7.5 Con fines de comprobación, se compara el valor de la emisión másica de bióxido de azufre medido en la chimenea del oxidador térmico de cada planta recuperadora de azufre mediante el equipo de monitoreo continuo de emisiones (E(SO₂), ton/día), con el valor obtenido de S_{GC}, la cantidad de azufre en el gas de cola y se debe cumplir la relación siguiente:

$$E(\text{SO}_2) = (2 \pm 0.4) S_{GC}$$

7.6 Los responsables deben informar en la tabla 2.3.1 de la Cédula de Operación Anual lo siguiente:

7.6.1 La emisión total anual de bióxido de azufre.

7.6.2 La eficiencia promedio anual del sistema de control de cada instalación utilizando los promedios trimestrales. Asimismo, deben anexar a la Cédula de Operación Anual copia de la memoria de cálculo de dichos promedios.

8. Evaluación de la conformidad

La evaluación de la conformidad será realizada por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente o los organismos de verificación acreditados y aprobados en términos de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

A partir del año 2005, la Secretaría únicamente reconocerá los informes basados en resultados expedidos por laboratorios acreditados y aprobados de conformidad con las disposiciones de la ley en la materia.

9. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración

Esta Norma no coincide con ninguna norma o lineamiento internacional, por no existir al momento de la emisión de la misma; tampoco existen normas mexicanas que hayan servido de base para su elaboración.

10. Bibliografía

10.0 Industrial and Engineering Chemistry Vol. 42, No. 4, April 1950, páginas 713 a 718.

10.1 Aviso por el que se da a conocer al público en general el Instructivo para obtener la Licencia Ambiental Unica y el Formato de Solicitud de Licencia Ambiental Unica para Establecimientos Industriales de Jurisdicción Federal y el Formato de Cédula de Operación Anual. **Diario Oficial de la Federación**, 18 de enero de 1999.

10.2 Code of Federal Regulation.- Title 40 CFR Part 60 Subpart LLL Standards of Performance for Onshore Natural Gas Processing: SO₂ Emissions (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Subparte LLL Estándares de Desempeño para el procesamiento de gas natural en tierra.- Emisiones de SO₂, Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

10.3 Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix A Method 1 Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice A Muestreo y pruebas de Velocidad en Fuentes Estacionarias.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

10.4 Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix A Method 6c Determination of Sulfur Dioxide from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure). (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice A Método 6c Determinación de Bióxido de Azufre de Fuentes Estacionarias, procedimiento de análisis instrumental.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

10.5 Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix B Performance Specification 2.- Specifications and test procedures for SO₂ and NO_x continuous Emission Monitoring Systems in stationary sources. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60, Apéndice B, Especificaciones de desempeño 2. Especificaciones y métodos de prueba de SO₂ y NO_x del Sistema de Monitoreo Continuo de Emisiones en Fuentes Estacionarias.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

10.6 Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix B Performance Specification 6.- Specifications and test procedures for continuous emission rate Monitoring Systems in stationary sources. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice B, Especificaciones de Desempeño 6.- Especificaciones y métodos de prueba para la tasa de emisión continua del Sistema de Monitoreo en Fuentes estacionarias.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

10.7 Code of Federal Regulations, Title 40 CFR Part 60 Appendix F.- Quality Assurance Procedures. Procedure 1 Quality Assurance Requirements for Gas Continuous Emission Monitoring Systems used for Compliance Determination. (Código de Regulación Federal.- Título 40 CFR Parte 60 Apéndice F, Procedimientos de calidad para los Sistemas de Monitoreo Continuo de Emisiones de Gas usadas para la determinación del Cumplimiento.- Regulación de Estados Unidos de Norteamérica).

11. Observancia de esta Norma

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente vigilará el cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana.

El incumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana será sancionado conforme a lo establecido en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y los demás ordenamientos jurídicos aplicables.

TRANSITORIOS

PRIMERO.- La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor a los 60 días naturales posteriores a su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.

SEGUNDO.- Las plantas desulfuradoras de gas amargo y condensados amargos existentes y nuevas con capacidad nominal de 2 a 100 toneladas por día, contarán con un plazo de tres años, contados a partir de la entrada en vigor de esta Norma, para cumplir con las especificaciones de la misma.

TERCERO.- Provéase la publicación de esta de Norma Oficial Mexicana en el **Diario Oficial de la Federación**.

México, Distrito Federal, a los treinta días del mes de abril de dos mil tres.- El Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, **Cassio Luiselli Fernández**.- Rúbrica.