

Sedimentos que afectan la calidad del biodiésel

Sediments which affect the quality of biodiesel

Autor



Dr. Thomas M. Wilharm

ASG Analytik-Service GmbH,
Alemania
www.asg-analytik.de

Palabras clave

Biodiésel, aceites vegetales, calidad del biodiésel, pruebas con biodiésel

Biodiesel, vegetable oils, biodiesel quality, biodiesel testing

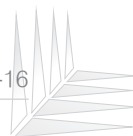
Resumen

Desde hace diez años, grandes cantidades de aceites vegetales se han usado para la producción de biodiésel. Estándares mejorados (como el EN 14214, ASTM D 6751 y otros), sistemas de aseguramiento de la calidad y un monitoreo más frecuente han llevado a la reducción de problemas en el uso del biodiésel. Sin embargo, los últimos años han mostrado que el biodiésel puede fallar en su aplicación por precipitación, aunque las especificaciones se estén siguiendo. La mayor razón para este comportamiento, que puede ser observado en el caso de B100, pero también en combustibles basados en mezclas de aceites minerales, es la presencia de glucósidos esteroles en el biodiésel. Estos glucósidos esteroles, son un componente común en las plantas (y finalmente de los aceites vegetales generados, como la soya, el simiente de colza o nabo silvestre y la palma de aceite) y encuentran el camino de la industria del biodiésel para el procesamiento de aceites (molienda y refinería). Los glucósidos esteroles no son solubles en biodiésel, pero su cristalización es extremadamente lenta y depende de la temperatura, las impurezas como la cristalización del núcleo y los efectos en la superficie. Esto lleva a la situación de que un biodiésel recientemente producido cumpla con las especificaciones establecidas, pero que después de unos días de transporte y almacenamiento, comiencen las precipitaciones o las filtraciones del combustible, incluyendo las de las mezclas producidas, es malo. Otra aparición es cuando se satura el filtro de carga en la planta de biodiésel sin preaviso o cuando está en la cadena de suministro, también en estaciones públicas o de abastecimiento (como ya lo observado en el nivel B7 de mezcla)

Abstract

Huge amounts of vegetable oils have been used for Biodiesel production in the last 10 years. Improved standards (like EN 14214, ASTM D 6751 and others), quality assurance systems and regular monitoring have helped reduce problems relating to the use of





Biodiesel. However, the last few years we found that Biodiesel may fail the standard due to precipitations, even though the specifications were met. The main reason for this behavior, which can be observed in the case of B100 but also in blended mineral oil based fuels, is the presence of sterol glycosides in the Biodiesel. Sterol glycosides are a common component of plants (thus in vegetable oils produced like soy, rapeseed and palm oils) and make their way into the Biodiesel industry via oil processing (milling and refining). Sterol Glycosides are not soluble in Biodiesel, but the crystallization is extremely slow and depends on the temperature, on impurities such as crystallized nucleus, and effects on the surface. This leads to a situation where a fresh batch of Biodiesel meets the specifications, but after some days of transport and storage it doesn't because of precipitation and fuel leaks, including the blends produced. It also occurs when the loading filter of the biodiesel plant becomes suddenly saturated, or when in the chain of supply, and also in public service stations (already observed at the B7 blending level).



Introducción

En el transcurso de una década el biodiésel ha pasado de ser un producto prácticamente desconocido a ser un combustible significativo para el mercado. Luego de muchos años de investigación, de mejoras en los procesos y de estandarización de la calidad, se esperaba que se convirtiera en un producto básico ampliamente conocido pero no que tuviera impactos significativos sobre la operación de los motores ni sobre la cadena de suministros.

Sin embargo, en Estados Unidos y en Europa se han presentado incidentes imprevistos de taponamiento de filtros en vehículos que utilizaban mezclas de biodiésel en la proporción B20 o menos.

Infortunadamente, los mecanismos por medio de los cuales las mezclas del biodiésel taponan los filtros varían, dependiendo del tipo de fame, del diésel, del nivel de impurezas y de contaminantes que se encuentren en el combustible, del manejo en la cadena de suministro y de las condiciones ambientales. Esto implica que el fenómeno es no solo difícil de estudiar, sino de medir, y para completar, la mayoría del fame causante de los problemas se encuentra, completamente, dentro de las especificaciones.

En consecuencia, la industria, sus asociados y las autoridades han aumentado los esfuerzos para investigar el problema con el fin de desarrollar las pruebas, especificaciones y soluciones adecuadas.

Pruebas y especificaciones

Estados Unidos

La especificación us astm d 6751 cubre el material biodiésel para mezcla, el B100, en sus grados S15 y S500, que se usa como componente para mezclar con combustibles de destilación media.

En respuesta a los problemas de filtración encontrados en el estado de Minnesota en el invierno de 2005/2006 (Zeman, N. *Remember December, B.M. 3:52-56 2006*), se estableció una prueba de incubación en frío (*remojo en frío*) para el US B100. Aunque no formaba parte de los requisitos oficiales de la norma astm d 6751 para el B100, en ese momento, la prueba de remojo en frío se comenzó a utilizar ampliamente en la industria como un indicador de desempeño de filtración. Finalmente el astm incluyó la Prueba de Remojo en Frío en la especificación D6751 en el año 2008.

En esta prueba el B100 se somete a un baño a una temperatura de 4,4 °C durante 16 horas, lo cual acelera la precipitación de las partículas no solubles. Luego se calienta la muestra a temperatura ambiente y se filtra. Los parámetros máximos especificados son un tiempo de filtración de 360 segundos para 300 ml de B100 – reduciéndose a 200 segundos cuando se espera que la mezcla Bx deba operar a temperaturas de -12 °C o menos.

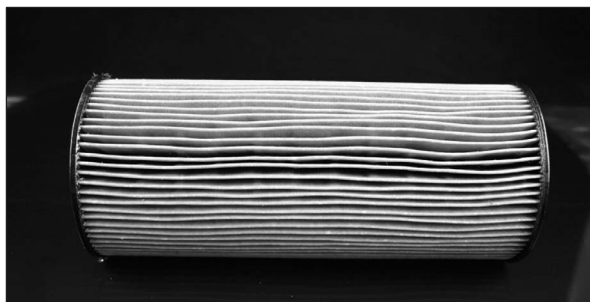


Figura 1. Filtro de aceite taponado: No hay partículas ni cristales visibles.

Europa

En Europa, la especificación en 14214 describe los requisitos mínimos del fame que se puede utilizar en un 100% en vehículos adaptados o como un componente para mezclar con el combustible diésel convencional. Se le ha solicitado al Instituto de Energía (ei, por su sigla en inglés) que desarrolle un método de prueba de filtración para evaluar el B100 y sus mezclas con diésel. Ya se ha logrado un consenso general sobre estos métodos que se basan en la filtración IP 387 (*Tendencia de taponamiento del filtro, -fbt-* por sus siglas en inglés).

El fbt se puede calcular de dos maneras: con el aumento de la presión que se presente en un filtro de fibra de vidrio cuando se pasan 300 ml de combustible a una tasa de 20 ml/min, o con el volumen de combustible que pasa cuando se obtiene una presión de 105 kPa en las mismas condiciones.

Si bien la prueba fbt no forma parte de los requisitos de la norma en 14214, actualmente aparece en la mayoría de las especificaciones internas de las compañías de aceites minerales para describir la calidad del fame como componente de mezcla.

Causas del taponamiento de los filtros

Una vez que los métodos de prueba de filtración de los combustibles estaban bien especificados, aún seguía pendiente el interrogante sobre las causas del taponamiento. De hecho, varios factores, individualmente o combinados, originan los problemas de filtración/operación que se han encontrado en el campo, incluyendo asuntos comunes como la contaminación del agua, el desarrollo de bacterias, la formación de cera o la baja estabilidad de oxidación. Pero, debido a que

muchos de los filtros taponados no daban muestras visibles de contaminación, se puso de presente una correlación con componentes menores, como los monoglicéridos y los glucósidos esterificados/acilados, según se aprecia en la Figura 1.

Monoglicéridos

En Suecia se han reportado problemas de filtración en el campo con diésel Clase 1 rme Extendido (B5) muy por encima del punto de niebla. Existe evidencia que sugiere que esta falla puede estar asociada con los monoglicéridos saturados. Si bien la especificación EN 14214 limita los monoglicéridos en fame al 0,8 masa-%, se han realizado pruebas con un tope máximo de 0,3 masa-%. Como resultado de estas pruebas sobre el rme en Suecia se han generado nuevas propuestas para limitar el contenido de monoglicéridos al 0,3 masa-%, reducir la cantidad de agua de 500 a 200 mg/kg, establecer el límite cfpp de verano en -11 °C, y el cfpp de invierno en -20°C.

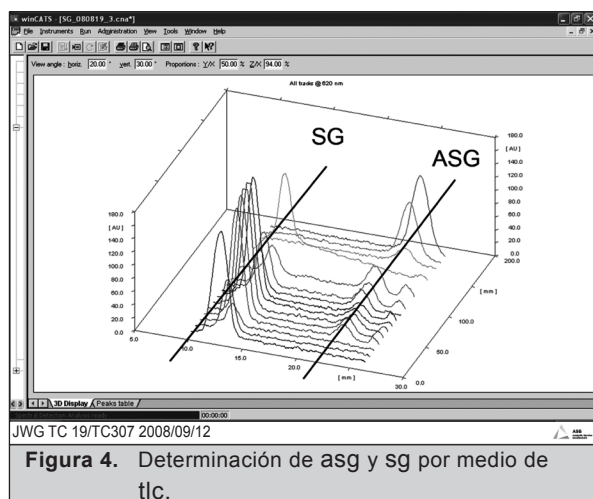
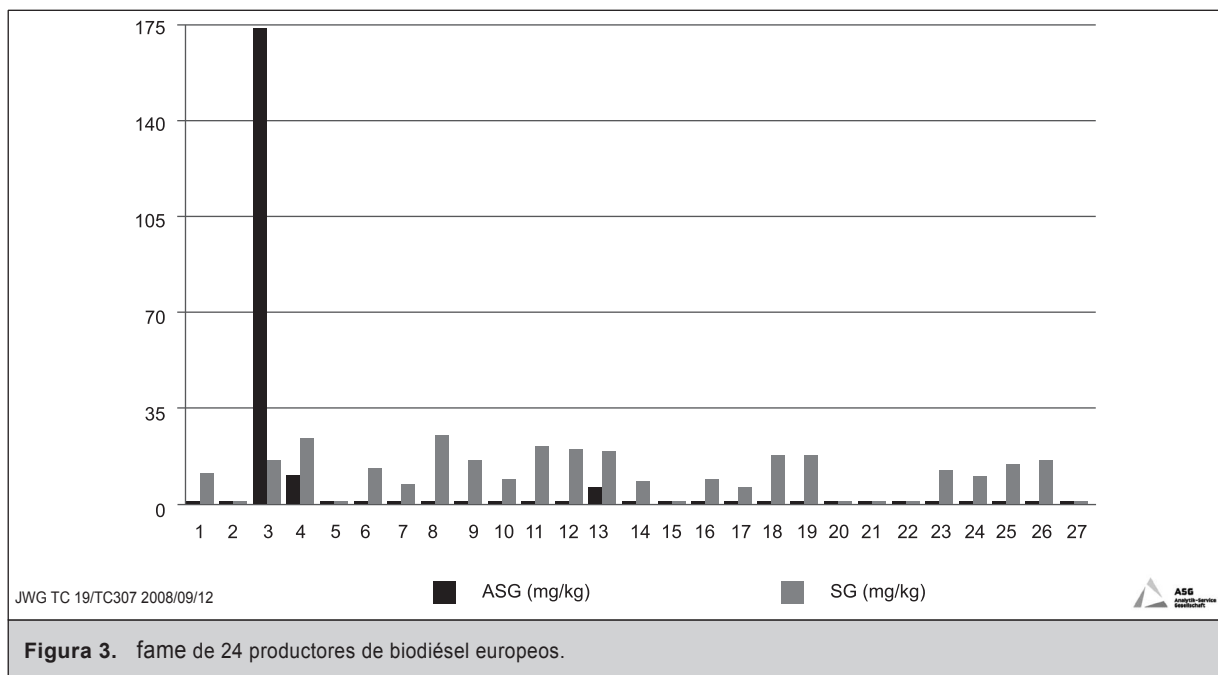
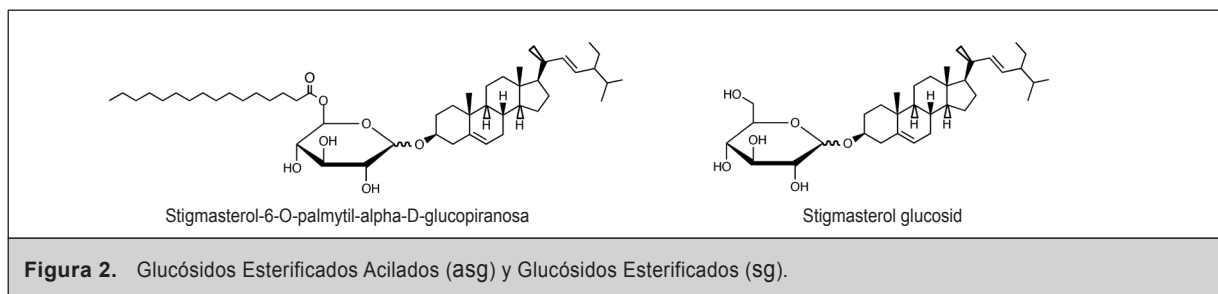
Glucósidos Esterificados Acilados y Glucósidos Esterificados

Los Glucósidos Esterificados (sg, por su sigla en inglés) ocurren naturalmente en los aceites vegetales, principalmente en forma de ácidos grasos esteres solubles (asg, por su sigla en inglés).

Durante el proceso de transesterificación, los glucósidos esterificados se hidrolizan. Esta forma libre es mucho menos soluble en los esteres de metilo. Los glucósidos ocurren con una distribución similar a la de los esteroides que se encuentran en el aceite utilizado como materia prima. Los sg aparecen primero como partículas finas (5-10 micrones) y, con el tiempo, se aglomeran en grupos y sedimentos. Por esta razón, muchos de los métodos de flujo en frío no tienen la capacidad para determinar el impacto de los sg o su potencial para taponar los filtros.

Como se demostró en varios ensayos y también en la práctica, los sg no tienen un efecto significativo sobre los resultados de punto de niebla, de punto de derramamiento y de cfpp, pero sí en los resultados del remojo en frío y del fbt.

Según lo demostró Analytik-Sevice GmbH (asg) con ocasión del taller agqm Biodiésel 10/08, cuando la hidrólisis de los glucósidos esterificados acilados duran-



te el proceso de transesterificación quedó incompleta, se encontraron residuos de asg en varias muestras producidas por fabricantes de biodiésel europeos.

Debido a que no es posible descartar un impacto negativo de los residuos de asg en fame se hace necesario contar con un método analítico que cubra ambas sustancias.

Mediante diversas técnicas analíticas como gc-ms, hplc y tlc se ha confirmado la presencia de sg y de residuos en fame. Pero únicamente el hplc y tlc parecen tener la capacidad de detectar tanto sg como asg, al mismo tiempo.

La compañía asg Analytik-Service desarrolló un método tlc y presentó una propuesta de norma en donde mostró límites de detección de 5 mg/kg para sg y asg, respectivamente. Algunos pasos básicos son la preconcentración del spe, la separación de tlc y la detección y cuantificación automatizada de uv.

Conclusión

Si bien algunos de los componentes menores del biodiésel y su impacto sobre la operación se encuentran bien definidos, apenas estamos empezando a entender los mecanismos por medio de los cuales operan otros componentes.

Los productores de biodiésel, los institutos y otras entidades relacionadas con la industria están trabajando activamente para entender los problemas asociados a la filtración para desarrollar soluciones robustas y combatirlos.