

El Biodièsel

**VOME? RME? FAME?
....? prEN14214?**

JOAN SALVADÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

BIODIÈSEL?

Combustible renovable que consisteix en **alquil ésters** d'àcids grassos de cadena llarga. Es produeix a partir de la **trans-esterificació** d'olis vegetals, greixos reciclats (olis de fregir) o greixos animals.

Aquest combustible ha d'acomplir un determinat **estàndard de qualitat**.

Usos del BIODIÈSEL

1. Motors de combustió interna de cicle Diesel.
2. Combustible per a calefacció domèstica.
3. Degut a les seves excel.lents propietats de biodegradabilitat, pot servir de gran ajut en la remediació de zones contaminades amb altres combustibles fòssils.

Biodièsel vs Gasoil

- Avantatges:
 - Mínimes diferències en par, potència i consum dels motors
 - Punt d'ignició més alt (redueix el perill d'explosions per emanació de gasos durant l'emmagatzematge)
 - Índex de cetà promig de 55
 - Lubricitat més elevada (afavoreix el funcionament del circuit d'alimentació i de la bomba d'injecció)

Biodièsel vs Gasoil

- Avantatges tècniques (utilització):
 - No es requereixen modificacions (excepte algunes conduccions de goma en motors vells) en els motors diesel convencionals per a la seva utilització obtenint-se rendiments similars.
 - La seva utilització substitutiva no demanda modificacions de la infraestructura de distribució i venda de combustibles líquids ja existent.
 - Transport i emmagatzematge més segurs donat l'elevat *flash point* del biodièsel

Biodièsel vs Gasoil

- Avantatges mediambientals:
 - CO₂
 - Alta biodegradabilitat, comparable a la de la dextrosa
 - En no contenir sofre permet la utilització de catalitzadors per a la millora de la combustió i minimització de gasos d'escapament

Biodièsel vs Gasoil

- Avantatges socio-econòmics:
 - Viabilitza l'autoabastiment de combustible al productor agropecuari (en termes de micro-economia)
 - Independitza als països agroproductors de l'abastiment de combustibles fòssils per part dels països productors de petroli (en termes de macroeconomia)
 - Els projectes d'inversió associats a una substitució en qualsevol escala constitueixen una font potencial de nous llocs de treball.

Biodièsel vs Gasoil

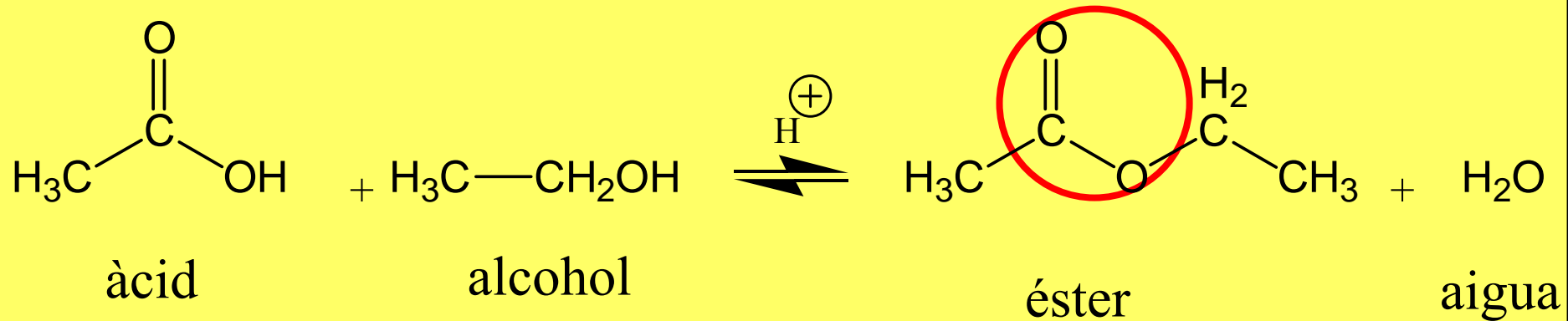
- Desavantatges econòmiques:
 - Alta dependència del cost de les matèries primeres.
 - Generació d'un coproducte (glicerina) la purificació del qual a grau tècnic només és viable per a grans produccions.

Biodièsel vs Gasoil

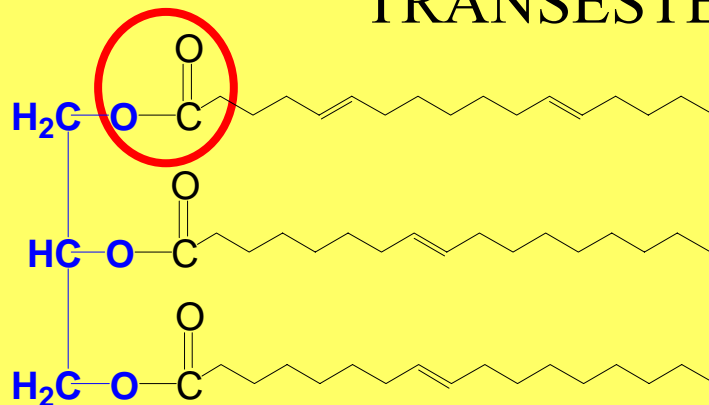
- Desavantatges tècniques:
 - Problemes de fluidesa a baixes temperatures (inferiors a 0°C). Cal afegir additius
 - Estabilitat a l'oxidació

Una mica de Química

ESTERIFICACIÓ



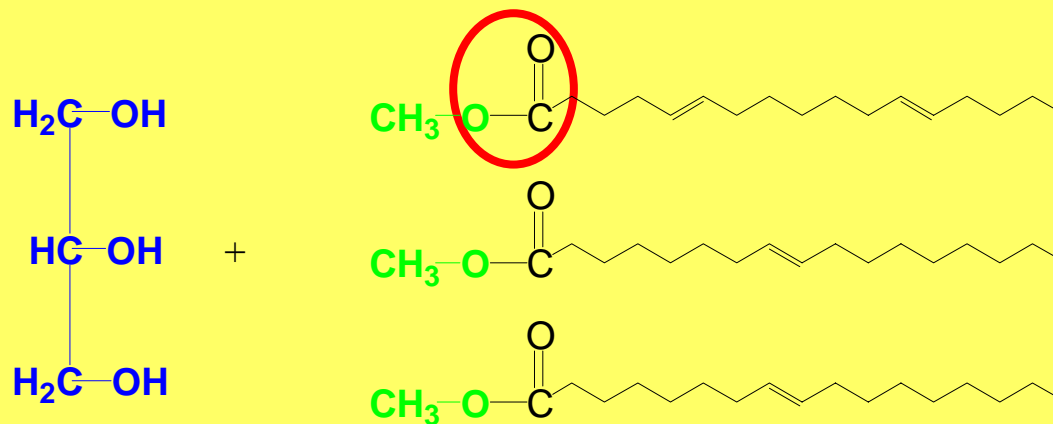
TRANSESTERIFICACIÓ



triglicèrid (PM 841.3)

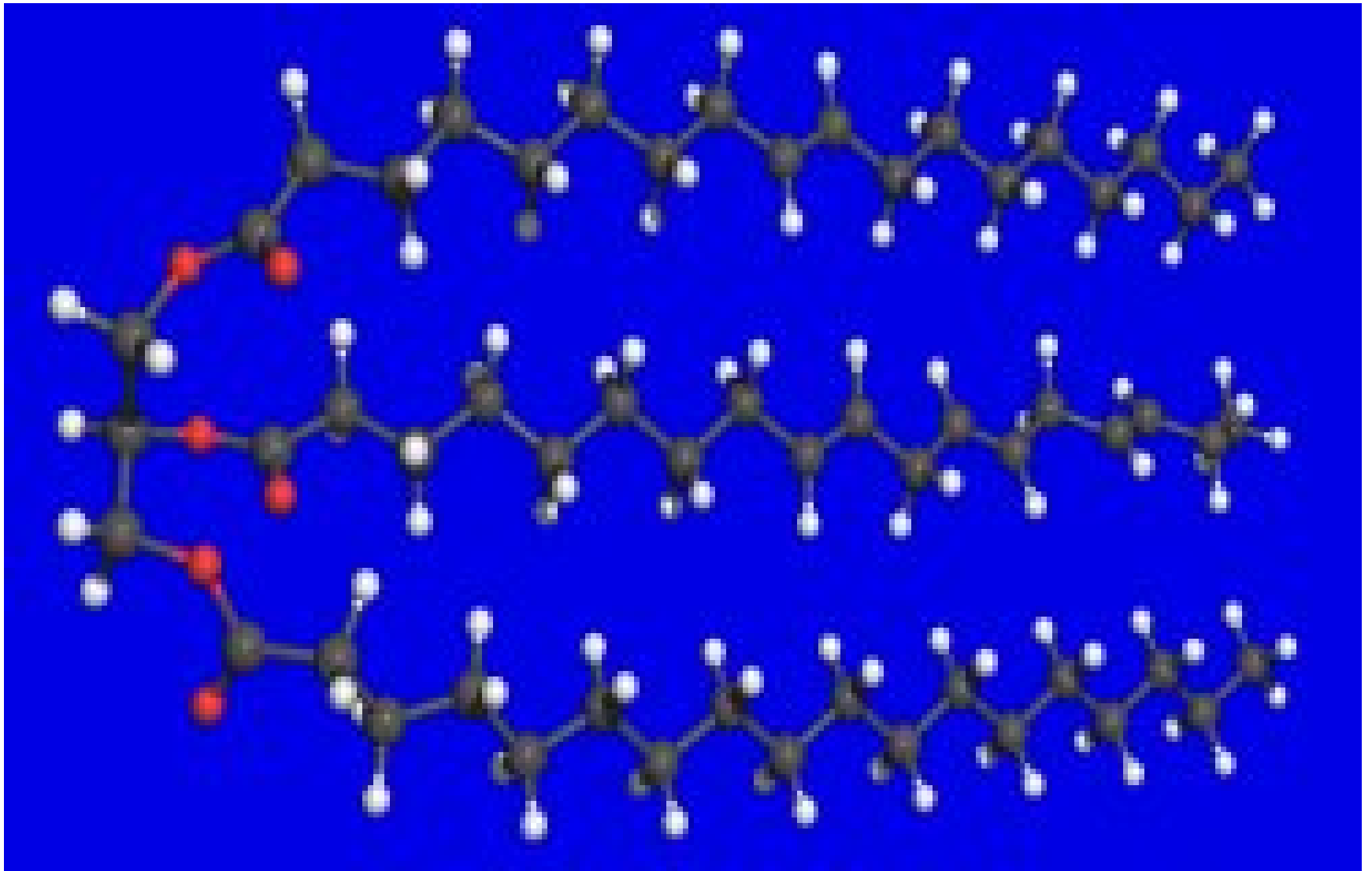


Alcohol metílic (PM 32.04)

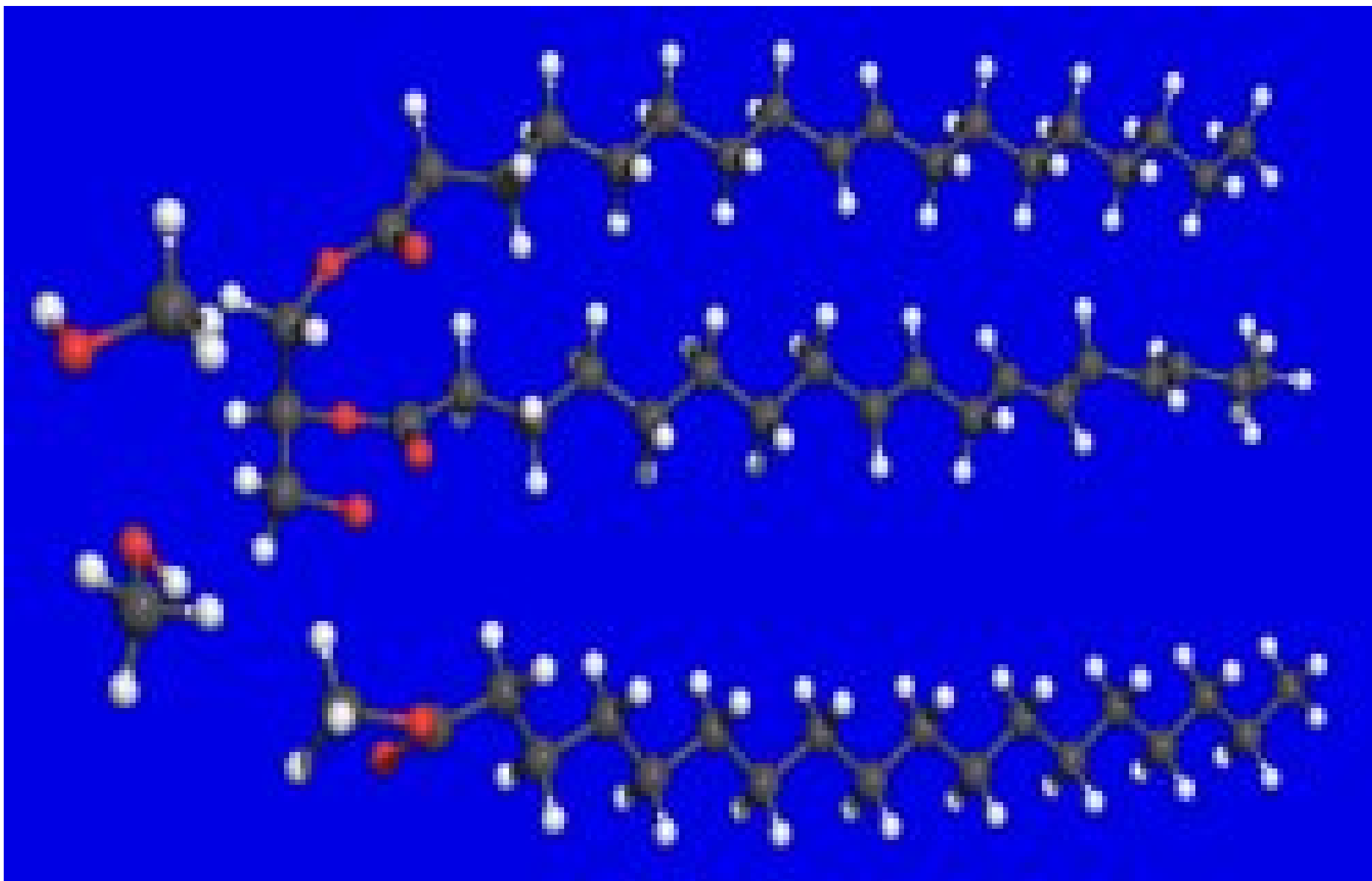


glicerina (PM 92.09)

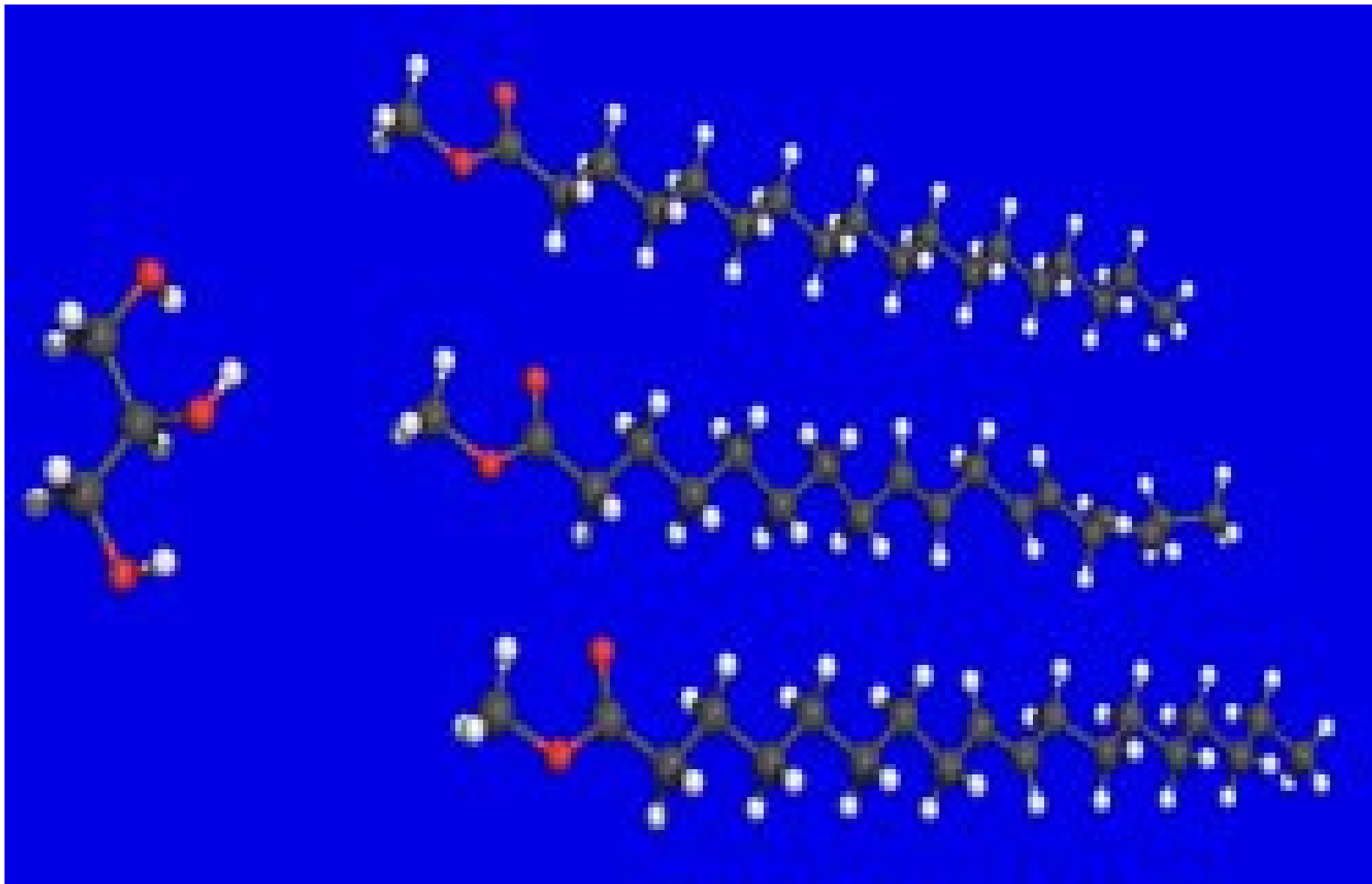
èsters metílics (PM 280 -282)



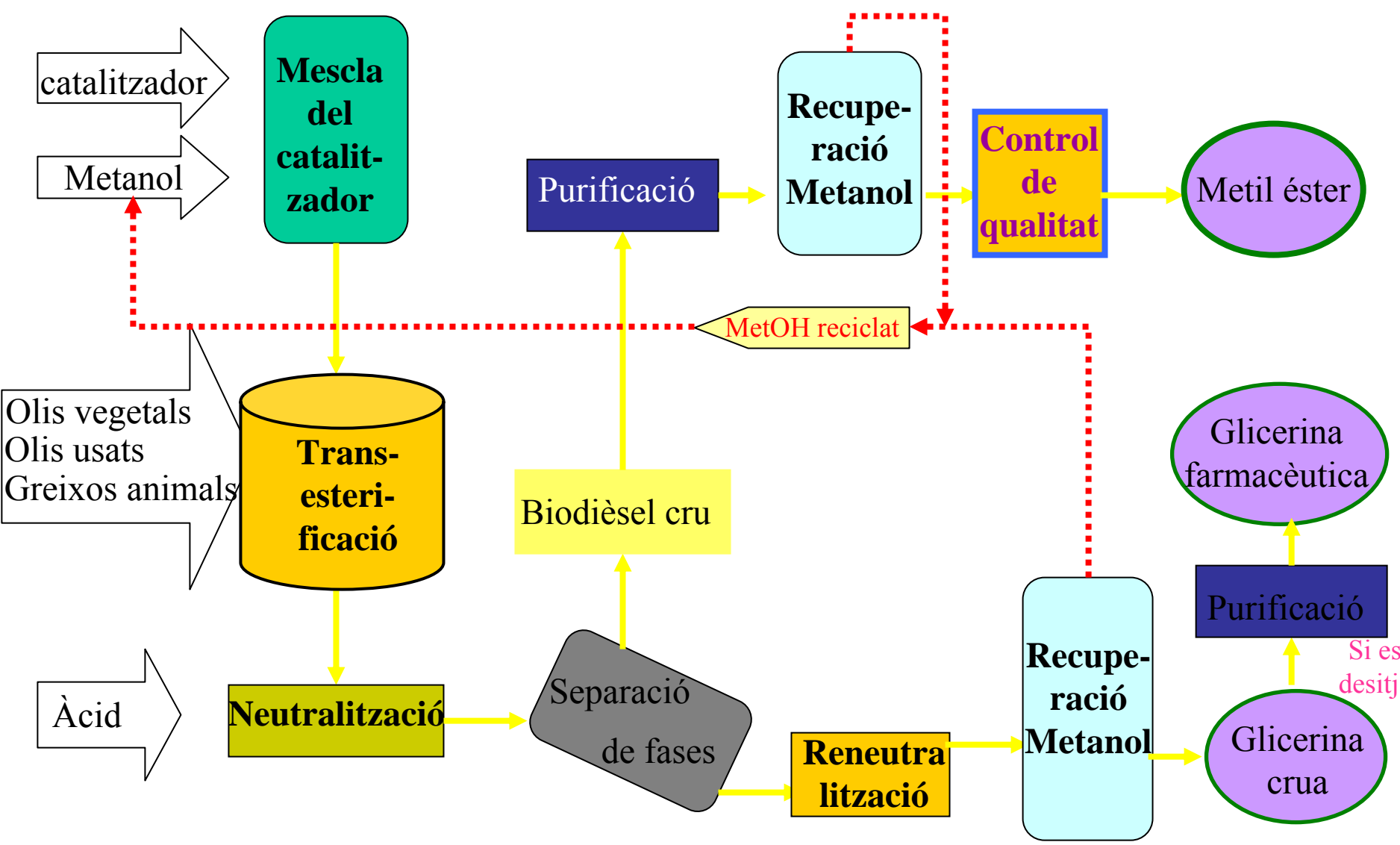
Triglicèrid



Procés de Transesterificació



Glicerol i metil ésters



NOMENCLATURA DIVERSA RME?... FAME? ... ETC.

LES DIFERENTS DENOMINACIONS PEL BIODIÈSEL DEPENEN DE QUIN TIPUS DE MATÈRIES PRIMERES S'UTILITZEN PER A PRODUIR-LO.

QUINA ÉS LA FONT DE TRIGLICÈRIDS?

QUINA MENA D'ALCOHOL ES FA ANAR?

NO ES TRACTA NOMÉS D'UNA QÜESTIÓ DE
NOMENCLATURA ...

SVO: Straight Vegetable Oil (mescles amb gasoil fòssil, fins al 20 % de SVO).

Alguns motors lleugerament modificats (tractors, etc.) poden utilitzar directament els olis vegetals.

VOME: Vegetable Oil Methyl Ester. Nomenclatura en reglamentació francesa

RME: Rapeseed Methyl Ester. Metil éster de colza. Països del centre d'europa. Alguns fabricants només accepten aquest tipus de combustible. Els promotors són associacions d'agricultors.

REE: Rapeseed Ethyl Ester.

Variant amb etanol. Quan s'utilitza etanol, la màxima dificultat està en obtenir-lo amb un grau de puresa molt elevat (azeòtrop en la destil·lació).

SME: Soya Methyl Ester

SEE: Soya Ethyl Ester

FAME: Fatty Acid Methyl Ester.

Novetat respecte nomenclatures anteriors! Sota aquesta nomenclatura s'inclouen olis reciclats i greixos d'origen animal (planta de producció al sudoest d'Escòcia).

FAMAE: Fatty Acid Mono Alkyl Ester.
S'inclou la possibilitat d'utilitzar una varietat d'alcohols. És la nomenclatura més universal

DIESTER (a França) → BIODIÈSEL.

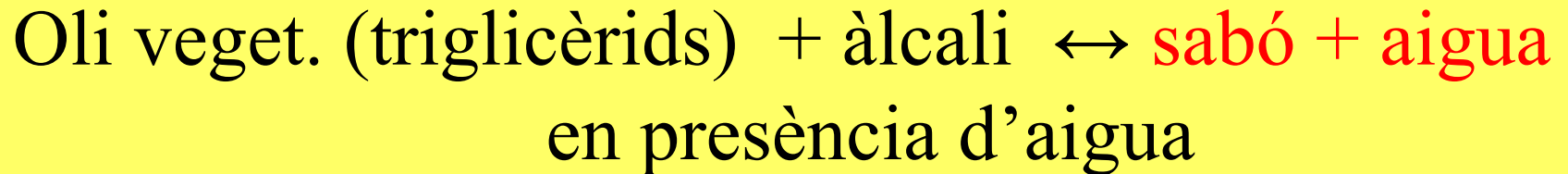
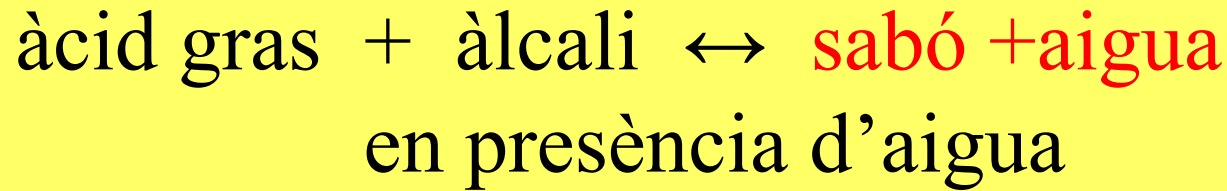
No es tracta d'un éster doble. És la contracció de les paraules **DIES**(EL) i (ES)**TER**

WVO: Waste Vegetable Oil

DINODIESEL: Gasoil d'origen fòssil

No tot són flors i violes

Hi ha algunes reaccions laterals que poden disminuir la qualitat del combustible:



**ES FA IMPRESCINDIBLE UNA
NORMATIVA DE QUALITAT**

Normatives

		USA	Unió Europea
	Estàndard	ASTM 121-99	EN 14214
	Data	jul-99	jul-03
	Aplicat a	FAMAE*	FAME*
Densitat @ 15°C	g/cm ³		0.86-0.90
Viscositat @ 40°C	mm ² /s	1.9 –6.0	3.5-5.0
Destil·lació 95% (°C)	°C	<360	
Punt d'ignició (Flash point)	°C	>100	>101
Punt d'obstrucció de filtre fred	°C		0/-10/-20
Contingut en Sofre	% massa	<0.05	<0.001
Residu Carbonós <i>Conradson</i> del 100% del combustible	% massa	<0.05	
del 10% residual de destil·lat			<0.3
Cendres (sulfat)	% massa	<0.02	<0.02
Aigua	mg/kg	<0.05%	<500
Contaminants totals	mg/kg		<24
Corrosió al Coure 3h / 50°C		< No.3	1
Nombre de cetà		>40	>51

Normatives

		USA	Unió Europea
	Estàndard	ASTM 121-99	EN 14214
Metanol	% massa		<0.2
Contingut en Éster	% massa		>96.5
Monoglicèrids	% massa		<0.8
Diglicèrids	% massa		<0.2
Triglicèrids	% massa		<0.2
Glicerol lliure	% massa	<0.02	<0.02
Glicerol total	% massa	<0.24	0.25
Nombre de Iode			<120
M Ester d'àcid linoleic (C18:3)	% massa		≤12
Àcids insaturats > 4 C=C	% massa		≤1
Fòsfor	mg/kg		<10
Metalls alcalins grup I (Na, K)	mg/kg		<5
Metalls alcalins grup II (Ca, Mg)	mg/kg		<5
Estabilitat a l'oxidació a 110°C	hores		6

Control de qualitat

Densitat i Viscositat cinemàtica: Normalment compleixen la normativa sense problemes. Quan hi ha canvis notables respecte els valors habituals indiquen algun problema en el procés productiu.

La densitat depèn de la matèria primera. Un excessiu contingut d'alcohol la fa disminuir. Els sistemes d'injecció s'acostumen a basar en la densitat del combustible.

Els processos de polimerització i/o degradació tèrmica augmenten la viscositat. La viscositat elevada pot provocar problemes en els injectors i el sistema de bombeig del combustible, escurçant la vida del motor.

Control de qualitat

Punt d'inflamació (Flash point): Normalment és fàcil aconseguir la norma. Un valor baix pot indicar un contingut alt en metanol. A l'inici de la posta en marxa de la planta de producció s'ha de realitzar amb freqüència.

Normalment el del Biodièsel és el doble del del gas-oil convencional. És un paràmetre important per la seguretat en la manipulació transport i emmagatzematge del biodièsel.

Control de qualitat

Punt d'Obstrucció de Filtre Fred (CFPP): Paràmetre important segons l'època de l'any. És la temperatura a la que les ceres i altres substàncies produeixen colmatació en els filtres i aturen el flux de combustible.

És un bon indicador dels límits d'operabilitat. Té gran influència en el transport i emmagatzematge del combustible.

Control de qualitat

Contingut en sofre: És un paràmetre que cal acomplir. En els gasoils moderns, amb un contingut en sofre ≤ 15 ppm, el *blènding* amb biodièsel augmenta la seva lubricitat, allargant la vida dels motors. El contingut en sofre ve donat pel que aporta la matèria primera. Cal fer l'anàlisi quan hi ha hagut canvis en matèries primeres no habituals.

Control de qualitat

Cendres (sulfats): Es formen degut a la presència de sòlids abrassius, sabons metàlics solubles i restes de catalitzador. La combustió en el motor produeix les cendres a partir dels elements esmentats. Aquestes cendres (sobretot les que provenen de sabons metàlics) provoquen una saturació dels filtres i a un desgast en els motors. Normalment el paràmetre s'acompleix.

Control de qualitat

Residu Carbonós de Conradson: Es realitza per controlar un possible dipòsit de coc en els motors. Aquest dipòsit es pot donar en els injectors o altres parts del motor escurçant-ne la seva vida útil. Cal fer l'anàlisi regularment fins que es conegui el comportament de la utilització de diferents matèries primeres respecte aquest paràmetre. Es produeix degut al contingut de glicèrids, sabons, restes de catalitzador i altres impureses.

Control de qualitat

Contingut en aigua: Paràmetre molt important. L'aigua pot estar dissolta o no. L'aigua dissolta no produeix masses problemes. La no dissolta pot produir corrossió en el motor. L'aigua pot permetre un creixement bacteriològic que pot obstruir els filtres. L'aigua pot produir una reacció indesitjada produint àcids grassos lliures. Es pot donar una separació de fases en el filtre de combustible, sobretot quan el biodièsel es mescla amb gas-oil. Hi ha hagut episodis d'alts continguts en aigua degut a que no hi ha hagut un assecat correcte després de la neteja del tanc de transport.

Control de qualitat

Nombre de cetà: El nombre de cetà mesura la disponibilitat d'autoignició d'un combustible quan és injectat en un motor. Depèn de la matèria prima i de la distribució d'àcids grassos. Com més llarga i saturada sigui la cadena, més elevat és el nombre de cetà. Un valor elevat indica una arrancada més fàcil, menor temperatura i pressió gasos d'escapament més blancs i més nets. Un valor baix implica una qualitat més pobre de la ignició, una quantitat de dipòsits més gran un desgast en els pistons i un funcionament menys fi en el motor.

Control de qualitat

Contaminants totals: Contingut de residus provinents de la matèria primera, substàncies insaponificables (ceres, hidrocarburs, esterols, carotenoids, colesterol – en els greixos animals i olis usats-) i sabons produïts a partir de les reaccions secundàries a la transesterificació. Els insaponificables tenen un punt d'ebullició més elevat i creen residus sòlids en la combustió.

Control de qualitat

Índex de coure: Els compostos amb sofre i els àcids grassos lliures poden provocar corrossions en l'emmagatzematge. Hi ha una relació amb l'índex d'acidesa. En els motors es pot donar certa corrossió en algunes peces.

Control de qualitat

Nombre de neutralització: (Acid value): Contingut de possibles àcids orgànics i d'àcids grassos lliures. Un valor elevat del paràmetre indica una mala tecnologia de procés. Els nous sistemes d'injecció, a temperatures elevades, provoquen una degradació més elevada augmentant el nivell d'acidesa, incrementant els problemes en els filtres. Es provoca un augment d'acidesa de l'oli lubricant accelerant la corrossió del motor.

Control de qualitat

Contingut en metanol: Un elevat valor pot baixar la temperatura d'ignició i corrossió en peces d'alumini i zinc. Redueixen l'índex de cetà i la lubricitat.

Control de qualitat

Contingut en éster: La inclusió del paràmetre ve donada per la seva presència en els estàndards Francès i Italià.

Depèn de la quantitat d'insaponificables en el greix de partida, i de la qualitat del procés (temps i Temperatura de reacció; Contingut en aigua i àcids grassos lliures; tipus d'alcohol utilitzat).

Control de qualitat

Glicerol lliure: Mesura important. Un valor elevat indica un mal procés de la separació de les dues fases de la reacció de transesterificació. Provoca un augment de l'emissió d'aldehyds i d'acroleïna. Conjuntament amb la mesura de mono-, di- i tri-glicèrids, que ens donaran el glicerol total, és una bona mesura del comportament del procés.

Control de qualitat

Contingut en Mono- i Di- glicèrids: Provenen del procés i són restes que no han acabat de reaccionar. Provoquen dipòsits en els injectors i els anells dels cilindres. Els monoglicèrids tenen un elevat punt de fusió i una baixa sol.lubilitat. Si no es manté una temperatura elevada, cristal.litzen.

El contingut en mono-glicèrids augmenta la viscositat, produint un menor efecte spray en la injecció, donant pitjor combustió i augmentant la producció de carbonilla en els cilindres. L'efecte dels mono-glicèrids depèn de la ratio amb el di-glicèrids. Encara no s'ha estudiat amb profunditat els seus efectes.

Control de qualitat

Contingut en Tri - glicèrids: Olis originals no transesterificats. S'hauria d'evitar la seva presència utilitzant un excés de metanol en el sistema reactiu. Augmenten molt la viscositat provocant dipòsits en cilindres i vàlvules.

Control de qualitat

Nombre de Iode: Mesura el nivell d'insaturació (contingut de dobles enllaços) en les cadenes dels àcids grassos. També es relaciona amb la viscositat de biodièsel i l'índex de cetà. Hi ha la sospita de que es tracta d'un paràmetre “polític”. El RME compleix amb l'estàndard, mentre que els ésters de l'oli de girasol (sud d'Europa, incloent l'estat espanyol) i els de soja (continent americà) no aconsegueixen l'estàndard. En la bibliografia revisada (i en opinió d'alguns experts consultats) no hi ha evidència que sigui una mesura rellevant.

Control de qualitat

Estabilitat a l'oxidació: Ve a ser una mesura per predir l'envelliment del combustible. S'aplica un mètode conegut a la indústria alimentària.

Control de qualitat

Contingut en àcid Linoleic: Tant aquesta mesura (18:3) com la dels àcids insaturats amb més de 4 dobles enllaços és similar a la del nombre de Iode. Els ésters de colza aconpleixen la norma, els de gira-sol, soja i morenc, no. A temperatures elevades formen polímers que provoquen dipòsits i deterioren l'oli lubricant.

Control de qualitat

Contingut en fòsfor: El fòsfor pot generar problemes en el motor i en els convertidors catalítics dels sistemes de control d'emissions. Alguns olis vegetals contenen petites quantitats de P. Excepcionalment prové de neutralització amb àcid fosfòric.

Control de qualitat

Contingut en Na, K (i en Ca, Mg): Els metalls alcalins provenen d'una mala separació del catalitzador (NaOH o KOH) i poden produir sabons. Són particularment enutjosos (en les bombes d'injecció) els sabons de Ca i Mg. L'origen de Ca i Mg acostuma a ser l'aigua que s'utilitza per rentar alguns equips.

Biodegradació de biodièsel i mescles amb fuel

