

**REPSOL  
YPF**



# Biodiesel

---

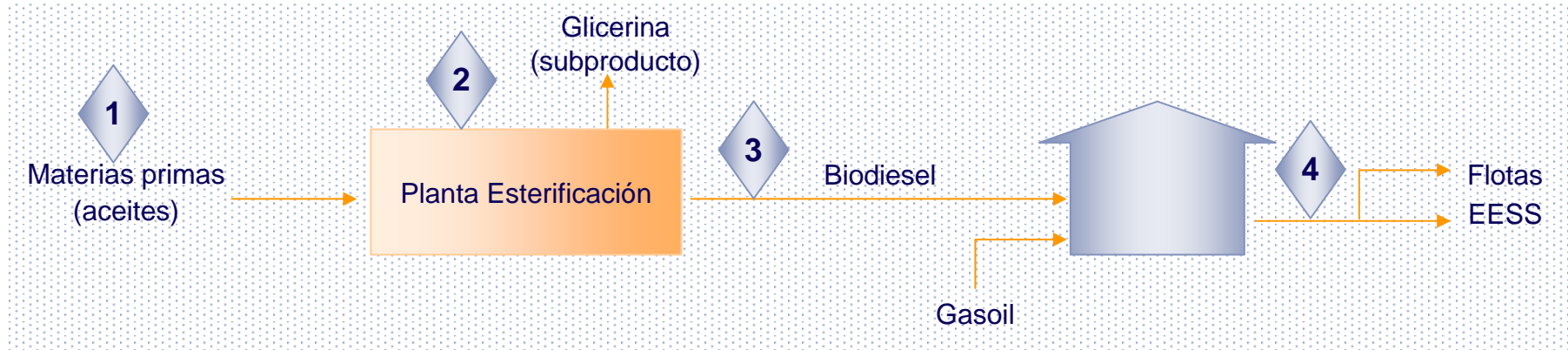
## **Calidad del FAME - Su influencia en la performance**

*Jornadas sobre biocombustibles, cultivos no tradicionales y  
su impacto en las economías regionales*

**3 y 4 de Abril/2006**

---

# 1. Desarrollo tecnológico de biodiesel



- 1** Selección de materias primas
- 2** Tecnología de proceso
- 3** Calidad y especificaciones reguladas del FAME
- 4** Estudio de mezclas con gasoil y calidad / especificaciones finales
  - Uso banalizado como gasoil auto
  - Uso en flotas de grandes clientes

## 1 Selección de materias primas

- Materias primas locales y su relación con el cumplimiento de especificaciones del biodiesel

## 2 Proceso de esterificación

- Selección de la tecnología de proceso (madura-adquirible)
- Necesidad de 'colocar' el co-producto de la producción de FAME (glicerol)

## 3 Calidad y especificaciones reguladas del FAME

- Desarrollo o ajuste de especificaciones, con tres objetivos:
  - Asegurar la calidad del producto
  - Ser compatibles con las materias primas objetivo
  - Satisfacer la posición de los fabricantes de automóviles y componentes (EN14214 en UE, ¿IRAM en LA?)
- Necesidades de aditivación para asegurar estabilidad a la oxidación durante almacenamiento

## 4 Estudio de mezclas con gasoil y calidad / especificaciones finales

- Estudio de mezclas con gasoil para uso banalizado que:
  - Asegure la calidad del producto en el automóvil
  - Satisfaga la posición conservadora de fabricantes de automóvil y componentes ( $\leq 5\%$  en UE)
- Comprobación y eventual ajuste del paquete de aditivación del gasoil
- Compatibilidad con materiales de la red de distribución-comercialización
- Prestaciones en motor (banco de pruebas, flotas): curvas características (consuma, potencia, par motor), emisiones contaminantes, durabilidad de motor y componentes
- Programas específicos en colaboración con grandes clientes de flotas y fabricantes de vehículos (ej. buses urbanos) para uso de mezclas en mayores proporciones

## **2. Calidad y especificaciones del FAME**

## 1. DISTRIBUCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DE VARIOS ACEITES

### Distribución de ácidos grasos

	OLIVA	COLZA	GIRASOL	SOJA	PALMA	PALMISTE	COCO	MAÍZ	ALGODÓN	ORUJO
C8(n)	0	0	0	0	0	4,5	8	0	0	0
C10(n)	0	0	0	0	0	3,5	7	0	0	0
C12(n)	0	0	0	0	0,25	48	47	0,05	0	0
C14(n)	0,05	0	0	0,25	1,25	16	17,5	0,1	1,25	0
C16(n)	12	4,5	6,5	10,5	42,5	8,5	9	13,5	26	10,3
C16(=)	2,15	0,25	0,25	0,25	0,25	0,05	0,1	0,25	0,75	0,9
C18(n)	2	1	5	4	5	3	3	3	2,5	3,4
C18(=)	75	59	24	19,5	40,5	14	7	37,5	18,5	76,1
C18(2=)	9	20	63,5	52,5	9	2,5	1,5	50	51,5	7,7
C18(3=)	0,75	8,5	0,35	7,5	0,25	0	0	1	0,25	0,75
C20(n)	0,25	0,5	0	0,5	0,25	0	0	0,5	0,25	0,4
C20(=)	0,1	2,5	0	0,25	0	0	0	0,25	0,25	0,32
C22(n)	0,1	0,25	0,5	0,5	0	0	0	0,25	0,25	0
C22(=)	0	2,5	1,5	0	0	0	0	0	0	0
C24(n)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,14
Índice de Yodo	84	110	127	126	54	16	9	122	107	82

## 2. PARÁMETROS ESPERADOS EN EL FAME

	COLZA	GIRASOL	SOJA	PALMA	PALMISTE
Densidad	875-885	880-895	850-885	870-880	865-880
Viscosidad, cSt	4,4	4,8	4,3	5,2	3
Índice de Yodo	110-115	120-135	122-140	50-95	15-20
Cont. ME linoténico, %	6-12	<1	4-12	<0,5	<0,1
CFPP, °C	(-8)-(-1)	1-(-3)	(-2)-(-6)	5-20	(-8)-(-9)
Poder Calorífico, MJ/Kg	39,7	39,6	39,7	39,6	38,2

## El desarrollo de las especificaciones del Biodiesel

### ● Europa

- ✓ Austria: en 1973, luego de la crisis petrolera, comenzaron las discusiones para asegurar el suministro energético desde el sector agrícola. Un grupo de trabajo dentro del Austrian Standards Institute dio origen en 1991 a la primera especificación de RME (ONORM C1190). En 1997 fue publicada la norma para FAME ONORM C1191
- ✓ Francia: en 1993 se publicó en Gazette Officielle el primer criterio de calidad para el FAME.
- ✓ República Checa: en 1994 se publicó una especificación del éster metílico de colza (CSN 65507) y actualizada en 1998; nuevos estándar para B5 (CSN 65 6509) y B30 (CSN 65 6509) en 1998
- ✓ Alemania: derivado de los métodos para hidrocarburos, en 1994 fue publicado un pre-estandar (DIN V 51606). Basado en las características del FAME, en 1997 fue publicada la DIN E 5160
- ✓ CEN: Una "task force" (CEN/TC19/WG24) elaboró la norma EN 14214 de requerimientos del FAME para ser usado al 100% o como extensor de acuerdo con EN 590

### ● USA

- ✓ National Biodiesel Board (NBB) en 1996 adoptó el primer estándar reconocido, al tiempo que la norma de ASTM era sometida al proceso de aprobación
- ✓ Una norma provisoria PS 121 fue aprobada por ASTM en dic. 1999 y reemplazada en 2002 por la actual ASTM D 6751

prEN 14214:2001

**Table 1 - Generally applicable requirements and test methods**

Property	Unit	Limits		Test method <sup>a</sup>
		minimum	maximum	
Ester content	% (m/m)	96,5 <sup>d</sup>		prEN 14103 <sup>d</sup>
Density at 15 °C <sup>b</sup>	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosity at 40 °C <sup>c</sup>	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Flash point	°C	above 101	–	ISO/CD 3679 <sup>e</sup>
Sulfur content <sup>f</sup>	mg/kg	–	10	
Carbon residue (on 10 % distillation residue) <sup>g</sup>	% (m/m)	–	0,3	EN ISO 10370
Cetane number		51,0		EN ISO 5165
Sulfated ash content	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Water content	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Total contamination <sup>h</sup>	mg/kg	–	24	EN 12662
Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	rating	class 1		EN ISO 2160
Thermal stability <sup>j</sup>				
Oxidation stability, 110 °C	hours	6	–	prEN 14112 <sup>k</sup>
Acid value	mg KOH/g		0,5	prEN 14104
Iodine value			120	prEN 14111
Linolenic acid methyl ester	% (m/m)		12	prEN 14103 <sup>d</sup>
Polyunsaturated (>= 4 double bonds) methyl esters <sup>r</sup>	% (m/m)		1	
Methanol content	% (m/m)		0,2	prEN 14110 <sup>l</sup>
Monoglyceride content	% (m/m)		0,8	prEN 14105 <sup>m</sup>
Diglyceride content	% (m/m)		0,2	prEN 14105 <sup>m</sup>
Triglyceride content	% (m/m)		0,2	prEN 14105 <sup>m</sup>
Free glycerol <sup>b</sup>	% (m/m)		0,02	prEN 14105 <sup>m</sup> prEN 14106
Total glycerol	% (m/m)		0,25	prEN 14105 <sup>m</sup>
Alkaline metals (Na+K) <sup>n</sup>	mg/kg		5	prEN 14108 prEN 14109
Phosphorus content	mg/kg		10	prEN 14107 <sup>p</sup>



*Table 5: National Biodiesel Board Biodiesel Specification for pure (100%) Biodiesel as of 3/4/96*

Property	ASTM Method	Limits	Units
1. Flash Point	93	100.0 min.	degrees C
2. Water & Sediment	1796	0.050 max	vol. %
3. Carbon Residue, 100% sample	4530**	0.050 max	wt %
4. Sulfated Ash	874	0.020 max.	wt %
5. Kinematic Viscosity, 40 C	445	1.9 - 6.0	mm <sup>2</sup> /sec
6. Sulfur	2622	0.05 max.	wt %
7. Cetane	613	40 min.	n/a
8. Cloud Point	2500	By Customer	degree C
9. Copper Strip Corrosion	130	No 3 max	n/a
10. Acid Number	664	0.80 max.	mg KOH/g
11. Free Glycerin	GC***	0.020 max	wt %
12. Total Glycerin	GC***	0.240 max	wt %

\* This specification is in the process of being evaluated by ASTM, A considerable amount of experience exists in the US with a 20% blend of biodiesel with 80% petroleum based diesel. Although biodiesel can be used in the pure form, use of blends of over 20% biodiesel should be evaluated on a case by case basis until further experience is available.

\*\* Or equivalent ASTM testing method.

\*\*\* Austrian (Christiana Planc) update of the United States Department of Agriculture test method.

*Table 8: ASTM D 6751-03  
Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels  
Detailed Requirements for Biodiesel (B100)*

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

## Viscosidad

País/Región	Norma	Viscosidad@40°C, cSt
EU	EN 14214	3,5 – 5,0
USA	ASTM D 6751	1,9 – 6,0
ARGENTINA	Resoluc. SE	3,5 – 5,0

- Composición del ácido graso (aceite de partida)
- Pureza (proceso de transesterificación)

Bajos valores

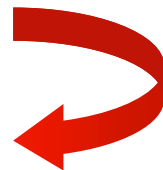


Excesivo resto de alcohol sin reaccionar

Altos valores



Glicéridos sin reaccionar, polímeros, degradación térmica y oxidativa



Problemas en inyectores y sistema de bombeo acorta la vida del motor

## Inflamación

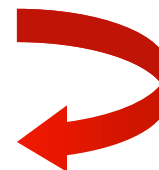
País/Región	Norma	Inflamación, °C
EU	EN 14214	≥120
USA	ASTM D 6751	≥130
ARGENTINA	Resoluc. SE	≥100

- Composición del ácido graso (aceite de partida)
- Pureza (proceso de transesterificación)

Bajos valores



Excesivo resto de alcohol sin reaccionar



Problemas de manipuleo, seguridad  
Problemas de transporte  
Problemas de almacenamiento

## Metanol

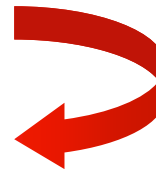
País/Región	Norma	Metanol, %m/m
<b>EU</b>	EN 14214	≤0,2
<b>USA</b>	ASTM D 6751	-
<b>ARGENTINA</b>	Resoluc. SE	-

- Depende exclusivamente del proceso de producción

Altos valores



Inadecuadas operaciones de destilación y/o lavado con agua



Baja inflamación, viscosidad y densidad  
Corrosión en piezas de aluminio y cinc

## Contenido de ésteres

País/Región	Norma	Contenido ésteres, %m/m
EU	EN 14214	≥96,5
USA	ASTM D 6751	-
ARGENTINA	Resoluc. SE	-

- Proceso de transesterificación (inapropiadas condiciones reacción)
- Presencia de materia insaponificable, agua, ácidos grasos libres y glicerina sin separar

Bajos valores



Reacción incompleta, presencia de aceite  
Inapropiada purificación del FAME



Viscosidad alta, disminución del efecto spray,  
mala combustión, aumento de particulado

## Azufre

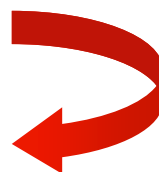
País/Región	Norma	Azufre, mg/kg
EU	EN 14214	≤10
USA	ASTM D 6751	≤15 ≤500
ARGENTINA	Resoluc. SE	≤100

- Exclusivamente del S presente en el aceite

Altos valores



Contaminación



Aumento en las emisiones de SO<sub>2</sub> y  
material particulado

Disminución de duración de convertidores cat.

## Residuo carbonoso

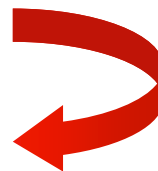
País/Región	Norma	Carbón residual, %mm	Carbón residual s/10%, %mm
EU	EN 14214	-	≤0,3
USA	ASTM D 6751	≤0,05	-
ARGENTINA	Resoluc. SE	-	-

- Proceso de transesterificación

Altos valores



Altos contenidos de glicéridos, jabones, ácidos grasos libres, restos de catalizador



Tendencia a formar depósitos en los inyectores y en la cámara de combustión



## Contenido de agua

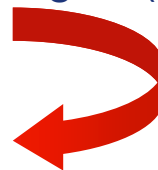
País/Región	Norma	Contenido agua, mg/kg
EU	EN 14214	≤500
USA	ASTM D 6751	≤0,05 %v/v agua y sedim.
ARGENTINA	Resoluc. SE	≤0,05 %v/v agua y sedim.

- Depende exclusivamente proceso (operación de secado)

Altos valores



Inadecuada operación de secado o  
Absorción de agua (higroscópico, 1000ppm)



Separación de agua en tanques (promoción de crecimiento biológico-taponamiento de filtros)

Reacciones de hidrólisis de FAME para dar ácidos grasos libres

Corrosión de cromo y zinc

## Cenizas sulfatadas

País/Región	Norma	Cenizas sulfatadas, % m/m
EU	EN 14214	≤0,02
USA	ASTM D 6751	≤0,02
ARGENTINA	Resoluc. SE	-

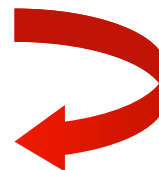
- Exclusivamente del proceso de transesterificación

Altos valores



Presencia de contaminantes inorgánicos  
(sólidos abrasivos)

Presencia de metales (jabones)



Oxidación durante la combustión y formación  
de depósitos en motor

## Estabilidad a la oxidación

País/Región	Norma	Estabilidad a la oxid., hs.
EU	EN 14214	≥6
USA	ASTM D 6751	-
ARGENTINA	Resoluc. SE	-

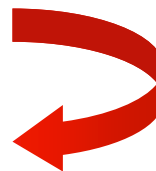
- Exclusivamente de la materia prima y del proceso de producción

Bajos valores



Aceite de partida degradado (o altamente inestable)

Degradación del biodiesel en el proceso



No asegura estabilidad al almacenamiento y distribución. Formación de sedimentos y gomas (taponamiento de filtros y depósitos)

## Índice de Yodo, ME insaturados

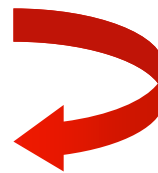
País/Región	Norma	Índice Yodo, g I <sub>2</sub> /100g	ME A.Linolénico, %m/m	FAME poliinsatur., %m/m
EU	EN 14214	≤120	≤12	≤1
USA	ASTM D 6751	-	-	-
ARGENTINA	Resoluc. SE	-	-	-

- Exclusivamente de la composición del ácido graso

Altos Í.Yodo



Abundante presencia de insaturados



Procesos de polimerización (depósitos en inyectores y pistones)

Deterioro del aceite lubricante por contaminación con ésteres insaturados

## Contenido de glicerina libre

País/Región	Norma	Glicerina libre, %m/m
<b>EU</b>	EN 14214	≤0,02
<b>USA</b>	ASTM D 6751	≤0,02
<b>ARGENTINA</b>	Resoluc. SE	≤0,02

- Depende exclusivamente del proceso de producción

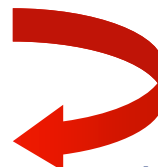
Altos valores



Reacción incompleta, restos de aceite que no han terminado de reaccionar

Insuficiente lavado del producto (éster)

Hidrólisis de mono, di, triglicéridos remanentes



Daños en sistema de inyección por separación en tanque y atracción de polares (agua, glicéridos y jabones)

Corrosión de metales no ferrosos (Cu, Zn y Cr)

Incremento de emisiones de aldehidos

## Mono, di, triglicéridos y glicerina total

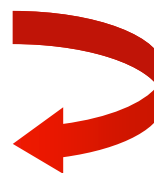
País/Región	Norma	Monoglicéridos, %m/m	Diglicéridos, %m/m	Triglicéridos, %m/m	Glicerina total, %m/m
EU	EN 14214	≤0,8	≤0,2	≤0,2	≤0,25
USA	ASTM D 6751	-		-	≤0,24
ARGENTINA	Resoluc. SE	-	-	-	≤0,24

- Depende exclusivamente del proceso de producción

Altos valores



Reacción incompleta ya que son restos de aceite que no han terminado de reaccionar



Coquización y deposición en sistema de inyección, pistones y válvulas

Cristalización (los monoglicéridos tienen un punto de fusión alto y una solubilidad baja)

## Metales

País/Región	Norma	Metales Grupo I (Na+K), mg/kg	Metales Grupo II (Mg+Ca), mg/kg
EU	EN 14214	≤5	≤5
USA	ASTM D 6751	-	-
ARGENTINA	Resoluc. SE	-	-

- Depende exclusivamente del proceso de producción

Altos valores



Na y/o K indican restos de catalizador  
Ca y/o Mg indican lavado con agua dura



Na y/o K pueden formar cenizas en el motor  
Los jabones de Ca producen taponamiento de inyectores  
Catalizan reacciones de polimerización

## Fósforo

País/Región	Norma	Fósforo, mg/kg
EU	EN 14214	≤10
USA	ASTM D 6751	≤10
ARGENTINA	Resoluc. SE	-

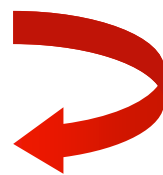
- Depende exclusivamente del aceite (fosfolípidos)

Altos valores



Inadecuado pre-tratamiento del aceite

Restos de  $H_3PO_4$  utilizado en el proceso de blanqueado del aceite



Disminuye la eficiencia de convertidores de oxidación catalítica y aumenta los particulados

Incremento de cenizas sulfatadas (oxidación durante la combustión y depósitos en motor)



## Acidez

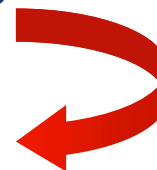
País/Región	Norma	Número ácido, mgOHK/kg
EU	EN 14214	$\leq 0,5$
USA	ASTM D 6751	$\leq 0,8$
ARGENTINA	Resoluc. SE	$\leq 0,5$

- Tipo de materia prima y su grado de refinación
- Proceso de producción: ácidos minerales (en catalizadores) o ácidos grasos libres

Altos valores



Ácidos grasos libres  
Ácidos inorgánicos



Aumento de la velocidad de degradación del biodiesel

Corrosión en piezas del motor

**La norma ISO define al “estandar” como una especificación técnica u otro documento disponible al público, realizado con la cooperación y consenso o aprobación general de todos los sectores de interés afectados por él, basado en los resultados consolidados de la ciencia, tecnología y experiencia, para la promoción de los beneficios óptimos de la comunidad y aprobado por un organismo reconocido a nivel nacional, regional o internacional.**



**REPSOL  
YPF**



# Desarrollo Tecnológico de Biodiesel en Argentina

Unidad de Tecnología

Muchas Gracias

*Jornadas sobre biocombustibles, cultivos no tradicionales y  
su impacto en las economías regionales  
3 y 4 de Abril/2006*