

Predicción del efecto de la temperatura sobre la viscosidad del biodiesel de aceite de palma y sus mezclas con diesel convencional

Pedro N. Benjumea ¹, Ángela M. Álvarez ², Alexandra P. Molina ³

Recibido para evaluación: 2 de Mayo de 2006

Aceptación: 15 de Mayo de 2006

Entrega de versión final: 17 de Mayo de 2006

Resumen

La viscosidad es una propiedad fundamental para los combustibles que se utilizan en motores de encendido por compresión o motores diesel. En este artículo se presentan correlaciones empíricas, tipo ecuación de Andrade, para predecir el efecto de la temperatura sobre la viscosidad cinemática y absoluta del biodiesel de aceite de palma. Se utilizaron tres tipos de biodiesel obtenidos a partir del aceite crudo de palma y sus fases oleína y estearina. Adicionalmente, se analiza el comportamiento viscosidad cinemática – temperatura para cinco mezclas biodiesel-diesel (B5, B10, B15, B20 y B30). Finalmente, se presenta una correlación para predecir la viscosidad a 40°C de mezclas biodiesel-diesel en función del porcentaje de biodiesel en la mezcla.

Palabras Claves: Combustibles diesel, biodiesel de aceite de palma, viscosidad cinemática

Abstract

Viscosity is a fundamental property for diesel or compression ignition engine fuels. In this paper, empirical correlations, similar to Andrade equation, for predicting the effect of temperature on kinematic and absolute viscosity of biodiesel fuels are presented. Three different biodiesel samples produced from crude palm oil and its olein and estearin phases were utilized. Additionally, the kinematic viscosity – temperature behavior for five biodiesel-diesel blends (B5, B10, B15, B20 y B30) is analyzed. Finally, a correlation for predicting the kinematic viscosity at 40 °C for biodiesel-diesel blends as a function of biodiesel percent is presented.

Keywords: Diesel fuels, palm oil biodiesel, kinematic viscosity

© 2006 Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín. Todos los derechos reservados.

¹Ingeniero de Petróleos, Msc en Ingeniería del gas natural, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Instituto de Energía, Grupo Combustibles Alternativos.

²Ingeniera De Petróleos, Universidad Nacional De Colombia Sede Medellín, Grupo Combustibles Alternativos.

³Ingeniera De Petróleos, Universidad Nacional De Colombia Sede Medellín, Grupo Combustibles Alternativos.

1. Introducción

En Colombia se vienen dando pasos importantes hacia la estructuración de una industria nacional de biodiesel. Desde diferentes Ministerios, la academia, la industria química y otros entes públicos y privados se han promovido discusiones sobre diferentes aspectos relacionados con la cadena productiva de este biocombustible. Entre tales aspectos cobran especial relevancia: las materias primas, las especificaciones de calidad y el esquema de utilización, o sea, el porcentaje de biodiesel a utilizar en las mezclas con el combustible diesel convencional derivado del petróleo.

El biodiesel se obtiene a partir de materias primas de base renovable como los aceites vegetales y las grasas animales. Dada su disponibilidad actual y potencial de producción, el aceite de palma constituye la materia prima más adecuada para soportar un programa nacional de biodiesel. Es posible implementar procesos de obtención de biodiesel a partir del aceite de palma crudo, el aceite refinado, o una de las dos fases en que dicho aceite se puede separar naturalmente (oleína y estearina).

La meta que se viene manejando por parte del gobierno nacional es introducir el uso del biodiesel en las principales ciudades del país con un esquema B5 (mezcla 5% biodiesel -95% diesel convencional) a partir del 1° de enero de 2008. Tal esquema considera al biodiesel como un aditivo para oxigenar y mejorar la lubricidad del combustible diesel. Sin embargo, a medida que la industria del biodiesel vaya madurando y se logren superar los obstáculos técnicos, logísticos y políticos que se presenten, será posible incrementar el porcentaje de biodiesel en las mezclas hasta llegar a los valores que normalmente se utilizan en Norteamérica y Europa (20 a 30%).

En lo referente a la calidad del biodiesel, el Instituto Colombiano de Normas Técnicas, ICONTEC, ha liderado la elaboración y discusión del proyecto de norma técnica colombiana DE 100/04 Biodiesel para uso en motores diesel – Especificaciones. La definición de las especificaciones de calidad que definitivamente deben quedar contempladas en la norma técnica nacional debe apoyarse en el análisis de normas internacionales similares y en investigaciones que tengan en cuenta las características específicas del tipo de biodiesel que se puede producir en el país. En este sentido, el grupo de investigación en Combustibles Alternativos de la Universidad Nacional viene realizando varios proyectos con el objetivo de lograr una adecuada caracterización fisicoquímica del biodiesel de aceite de palma. En este artículo se presentan los resultados de un proyecto específico orientado a estudiar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad del biodiesel de aceite de palma y sus mezclas con diesel convencional. Adicionalmente se analiza el efecto de la proporción de biodiesel sobre la viscosidad cinemática de las mezclas a 40°C, temperatura tomada como referencia en las normas internacionales.

La viscosidad es una propiedad fundamental para los combustibles que se utilizan en motores de encendido por compresión o motores diesel, ya que influye directamente en el funcionamiento de los inyectores y por lo tanto en el proceso de formación del chorro y su posterior atomización. El tamaño de las gotas tiene una elevada influencia tanto sobre la rapidez con la que ocurre el proceso de combustión como sobre la calidad del mismo. Altas viscosidades del combustible han sido correlacionadas con aumentos en la opacidad de los humos (Hernández, 2001).

2. Caracterización de los combustibles utilizados

El combustible diesel o ACPM fue adquirido en una estación de servicio de la ciudad de Medellín. Se utilizaron tres muestras diferentes de biodiesel, denominadas BACP, BOCP y BECP, obtenidas mediante la transesterificación con metanol e hidróxido de sodio (metanolisis básica) de aceite crudo de palma, oleína cruda y estearina cruda, respectivamente.

2.1. Caracterización Química

Desde el punto de vista de su composición química, el diesel derivado del petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, normalmente, entre nueve y veintitrés átomos de carbono por molécula, lo que implica un intervalo de ebullición típico entre 180°C y 390°C. (Chevron products company, 1998) Entre tales hidrocarburos se tienen altamente insaturados como los aromáticos, saturados cíclicos como los cicloalcanos y saturados lineales y ramificados como los alcanos.

Por su parte el biodiesel es una mezcla de monoalquilésteres de ácidos grasos de cadena larga con número de átomos de carbono par (normalmente entre 12 y 22), dado su origen natural. El grupo alquílico presente en la molécula (metil, etil, propil, etc.) depende del alcohol utilizado en la reacción de transesterificación. La proporción en que se encuentren los alquilésteres saturados e insaturados depende de la materia prima utilizada. Mientras que el biodiesel proveniente de aceites como el de soya, colza y girasol es predominantemente insaturado, el biodiesel de aceite de palma posee proporciones aproximadamente iguales de alquilésteres saturados e insaturados.

La composición química de las tres muestras de biodiesel utilizadas fue determinada mediante la técnica del patrón externo usando un cromatógrafo Varian 3800 GC equipado con un detector de ionización de llama y una columna DB-WAX de silica fundida con una fase estacionaria de polietilenglicol. En la tabla 1 se presentan tales composiciones en función de los seis metilésteres más abundantes.

Tabla 1. Composición química del biodiesel de aceite de palma

Tipo Biodiesel	% molar metilésteres ácido láurico	% molar metilésteres ácido mirístico	% molar metilésteres ácido palmítico	% molar metilésteres ácido esteárico	% molar metilésteres ácido oleico	% molar metilésteres ácido linoleico	% metilésteres saturados	% metilésteres insaturados
BACP	0.267	1.434	46.13	3.684	37.470	11.020	51.515	48.485
BECP	0.190	1.244	47.70	3.892	36.240	10.733	53.026	46.974
BOCP	0.253	1.349	44.65	3.869	38.576	11.308	50.116	49.884

2.2. Principales Propiedades Físicas

En la tabla 2 se contrastan las principales propiedades físicas del ACPM y del BACP. La figura 1 muestra las curvas de destilación para dichos combustibles. Se observa que la curva del biodiesel es más plana y está por encima de la correspondiente al diesel en la mayor parte del rango de temperaturas. Esto indica que los metilésteres de ácidos grasos que componen el biodiesel no tienen diferencias muy altas en sus puntos de ebullición. De otro lado, el diesel derivado del petróleo posee una amplia variedad de hidrocarburos con volatilidades diferentes.

Tabla 2. Principales propiedades físicas de los combustibles utilizados

Propiedades	Unidades	Norma ASTM	ACPM	BACP
Densidad a 15.56 °C (60°F)	g/cm ³	D-1298	0.865	0.869
Punto de Nube	°C	D-2500	1	16.0
Viscosidad cinemática a 40°C	cSt (mm ² /s)	D-445	4.33	4.71
Curva de Destilación	Punto inicial de ebullición.	°C	D86	153
	Temperatura 50% Recobrado	°C	D86	296
	Punto final de ebullición	°C	D86	370

Los valores de la densidad a 60°F (15.56°C) y la viscosidad cinemática a 40°C del BACP son mayores que los correspondientes al ACPM.

El contraste más grande se encuentra en el valor del punto de nube, el cual es muy alto para el BACP, dado el alto porcentaje de metilésteres saturados que contiene.

La viscosidad cinemática fue medida con viscosímetros tipo Ostwald (capilares de vidrio), de acuerdo con la norma ASTM D445, *Método estándar para medir la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos*. Tal método sólo es válido para muestras que se comportan como fluidos Newtonianos a la temperatura de prueba. Con

el objetivo de constatar la naturaleza reológica del BACP, se obtuvo un reograma a temperatura ambiente (24°C) para dicho fluido utilizando un viscosímetro rotacional Haake VT550.

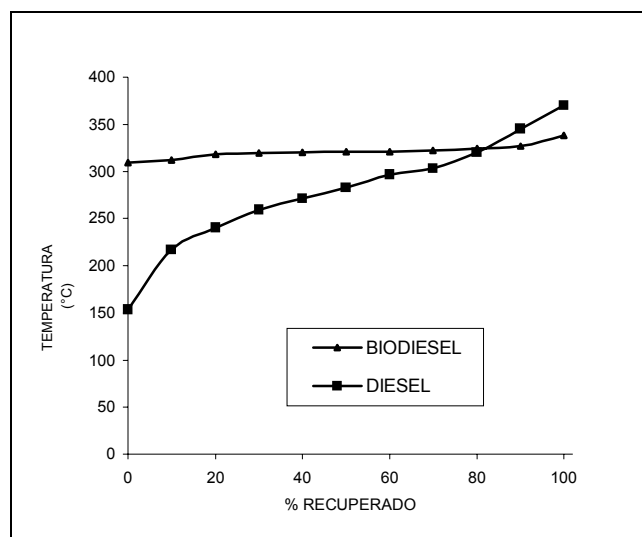


Figura 1. Curvas de destilación combustibles utilizados.

En el reograma para el BACP mostrado en la figura 2 puede observarse que la velocidad de corte o tasa de cizalladura es proporcional al esfuerzo de cizalladura, comportamiento característico de los fluidos Newtonianos.

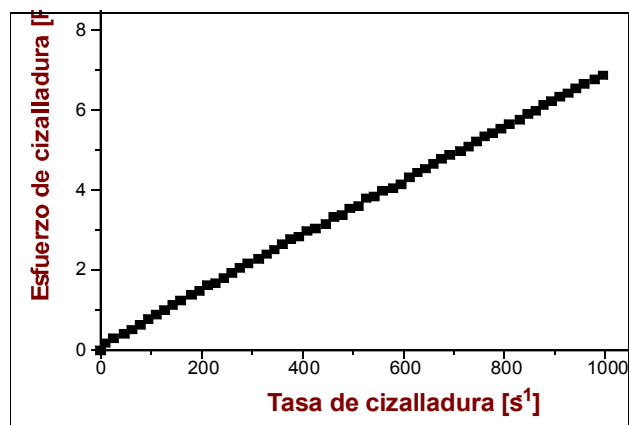


Figura 2. Reograma del BACP a 24°C.

La pendiente de la curva corresponde a la viscosidad absoluta del fluido a la temperatura de prueba (0.0068 Pa.s – 6.8 centipoises).

3. Determinación del efecto de la temperatura sobre la viscosidad

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad cinemática fue estudiado en un rango de temperaturas entre 16°C y 100°C, tomando mediciones cada 10°C.

A temperaturas inferiores a 16°C, temperatura correspondiente a su punto de nube, el biodiesel pierde su naturaleza Newtoniana, como una consecuencia de la formación de cristales (Kerschaum y Rinke, 2004).

La viscosidad absoluta a las diferentes temperaturas fue obtenida en forma indirecta, de acuerdo con su definición, como el producto de la viscosidad cinemática por la densidad de la muestra a la temperatura de prueba. Las densidades fueron medidas por el método del hidrómetro (norma ASTM D-1298) a la temperatura ambiente. Para determinar los valores de las densidades a las temperaturas de prueba se utilizó el método de corrección volumétrica recomendado en la norma ASTM 1210 (Yuan et al, 2004).

3.1 Curvas Viscosidad - Temperatura para el ACPM y el BACP

En la figura 3 se contrastan las curvas de viscosidad cinemática vs temperatura para el ACPM y el BACP. Puede observarse que en todo el intervalo de temperatura ambas curvas presentan la misma tendencia en la variación de la viscosidad, estando siempre por encima la curva del biodiesel. De acuerdo con los datos experimentales, la máxima diferencia en el valor de la viscosidad entre los dos

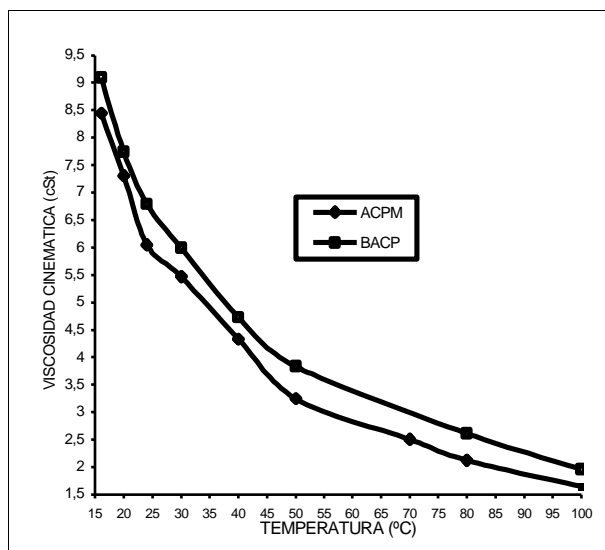


Figura 3. Curvas viscosidad cinemática vs temperatura para el ACPM y el BACP.

combustibles es 0.7 cSt (centiestokes o mm²/s) y se obtuvo a temperatura ambiente.

3.2 Curvas Viscosidad - Temperatura para los diferentes tipos de Biodiesel

En la figura 4 se presentan las curvas correspondientes a los tres tipos de biodiesel utilizados. La curva correspondiente al BECP tiende a estar por encima en la mayor parte del intervalo de temperatura, mientras que la del BOCP tiende a estar por debajo, y la del BACP ocupa una posición intermedia. Este comportamiento de las curvas se puede correlacionar con el contenido global de metilésteres saturados de cada tipo de biodiesel (ver tabla 1). Según varios investigadores a mayor grado de saturación mayor será la viscosidad cinemática del biodiesel (Allen et al, 1999).

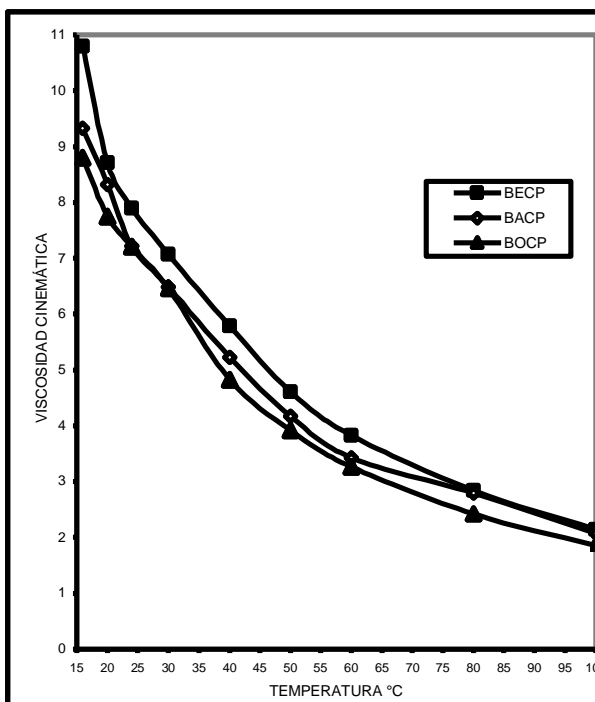


Figura 4. Curvas viscosidad cinemática vs temperatura para los diferentes tipos de biodiesel.

El comportamiento de la viscosidad cinemática (ζ) o absoluta (μ) con la temperatura para diferentes tipos de fluidos se puede representar adecuadamente mediante la denominada Ecuación de Andrade (Tat y Van Gerpen, 1999):

$$\eta = A e^{B/T} \quad (1)$$

Mediante un software estadístico (SAS STAT) se ajustaron los datos experimentales a la ecuación (1) obteniéndose en todos los casos modelos de regresión significativos. En las tablas 3 y 4 se presentan las correlaciones obtenidas.

Tabla 3. Correlaciones viscosidad cinemática vs temperatura muestras biodiesel.

Muestra	Correlaciones (T en K y η en cSt)
BOCP	$\eta = 0.00603 * e^{\frac{2104.5}{T}}$
BECP	$\eta = 0.00643 * e^{\frac{2127.9}{T}}$
BACP	$\eta = 0.00771 * e^{\frac{2044.6}{T}}$

Tabla 4. Correlaciones viscosidad absoluta vs temperatura muestras biodiesel.

Muestra	Correlaciones (T en K y μ en cp)
BOCP	$\mu = 0.00401 * e^{\frac{2187.7}{T}}$
BECP	$\mu = 0.00433 * e^{\frac{2213.4}{T}}$
BACP	$\mu = 0.00505 * e^{\frac{2132.2}{T}}$

Los errores estándar para los valores de los parámetros A y B en las regresiones para la viscosidad cinemática fueron un poco mayores que los correspondientes a las correlaciones para la viscosidad absoluta. Sin embargo, tales valores de A y B predicen en forma satisfactoria los datos experimentales logrando obtener residuales pequeños. En la tabla 5 se muestran los residuales obtenidos para el caso de la regresión correspondiente a la viscosidad cinemática del BACP.

Tabla 5. Residuales caso viscosidad cinemática BACP.

T (Kelvin)	Viscosidad Medida (cSt)	Viscosidad Predicha (cSt)	Residuales
289.15	9.32756	9.08098	0.24657
293.15	8.32082	8.24574	0.07508
297.15	7.21756	7.50680	-0.28924
303.15	6.48817	6.55104	-0.06287
313.15	5.23149	5.28168	-0.05019
323.15	4.16955	4.31542	-0.14588
333.15	3.42871	3.56896	-0.14025
353.15	2.79644	2.52112	0.27532
373.15	2.07898	1.84853	0.23043

3.3 Curvas Viscosidad -Temperatura para mezclas BACP-ACPM

En la figura 5 se muestran las curvas de viscosidad vs temperatura para varias mezclas BACP-ACPM. Se puede observar que las diferentes curvas de las mezclas (B5, B10, B15, B20 y B30) prácticamente se superponen con la curva para el ACPM. La diferencia promedio en viscosidad entre el ACPM y la mezcla que presenta mayor porcentaje de biodiesel (B30) es de 0.16 cSt, dicha diferencia es del orden de magnitud del margen de error de la medición.

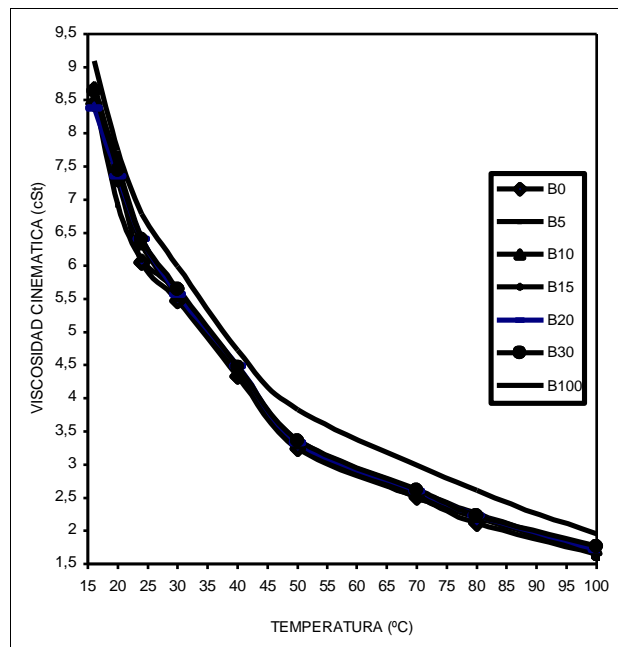


Figura 5. Comportamiento de mezclas biodiesel-diesel con temperatura.

3.4 Predicción de la viscosidad de mezclas BACP-ACPM a 40°C en función de la proporción de Biodiesel

La predicción de la viscosidad de mezclas BACP-ACPM a 40°C en función de la fracción volumétrica o másica de biodiesel resulta de gran importancia práctica para verificar si tales mezclas cumplen con la especificación definida para dicha propiedad en las normas técnicas. La figura 6 corresponde a un gráfico de dispersión de la viscosidad cinemática de mezclas BACP-ACPM en función de la fracción volumétrica de biodiesel.

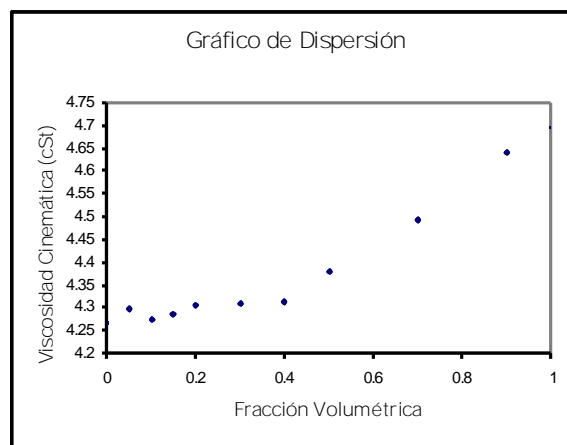


Figura 6. Datos experimentales viscosidad cinemática vs fracción volumétrica del BACP.

Del gráfico de dispersión puede inferirse que los datos no se ajustan a un modelo lineal, modelo de regresión para

el cual se obtuvo un R^2 igual a 0.8765. Al ensayar con un modelo polinomial de orden dos se obtuvo también una regresión no significativa. Fue posible obtener regresiones significativas mediante la utilización de modelos no lineales de tipo exponencial, como se muestra en las tablas 6 y 7.

Tabla 6. Viscosidad Cinemática a 40°C de mezclas BACP-ACPM en función de la Fracción de biodiesel.

Correlación	Variable
$\eta = 4.2230 * e^{0.0964 * Fv}$	Fv: fracción volumétrica
$\eta = 4.2224 * e^{0.0963 * Fm}$	Fm: fracción Másica

Tabla 7. Residuales del modelo para η vs Fv.

Mezcla	Viscosidad Medida (cSt)	Viscosidad Predicha (cSt)	Residuales
B90	4.64	4.60557	0.034026
B70	4.49	4.51766	-0.024122
B50	4.38	4.43143	-0.052665
B40	4.31	4.38894	-0.076000
B30	4.30	4.34685	-0.037750
B20	4.30	4.30517	0.001247
B15	4.28	4.28447	0.002170
B10	4.27	4.26388	0.009136
B5	4.29	4.24339	0.055827
B0	4.26	4.22299	0.041772

4. Conclusiones

- El biodiesel de aceite de palma se comporta como un fluido Newtoniano a temperatura ambiente.
- El valor de la viscosidad cinemática para el biodiesel de aceite de palma se encuentra dentro de los rangos estipulados en las normas internacionales para biodiesel, ASTM D6751 y EN 142-14, y en el proyecto de norma técnica colombiana DE 100/04.
- La tendencia en la variación de la viscosidad con temperatura para el biodiesel de aceite de palma en el rango 16°C-100°C, es similar a la exhibida por el diesel convencional derivado del petróleo o ACPM. En dicho rango, la viscosidad del biodiesel siempre es mayor que la del ACPM.
- Las curvas de variación de la viscosidad con temperatura para mezclas biodiesel de aceite de palma-diesel hasta B30, prácticamente se superponen con la curva correspondiente al ACPM.
- Se obtuvieron correlaciones empíricas para predecir el efecto de la temperatura sobre la viscosidad cinemática o absoluta de diferentes tipos de biodiesel obtenidos del aceite

crudo de palma y sus fases oleína y estearina. Dichas correlaciones tienen la estructura de la denominada ecuación de Andrade.

- El biodiesel obtenido a partir de la fase estearina presenta una mayor viscosidad que los obtenidos a partir de la fase oleína y del aceite crudo de palma en el intervalo de temperaturas estudiado.

- Mediante un modelo no lineal de tipo exponencial se obtuvo una correlación que permite predecir adecuadamente la viscosidad cinemática a 40°C de mezclas biodiesel de aceite de palma-diesel en función del porcentaje de biodiesel en la mezcla.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la dirección de investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín (DIME) y a los laboratorios de Crudos y Derivados y Yacimientos y Fluidos de Perforación de la Facultad de Minas.

Bibliografía

ALLEN, C. A. W., WATTS, K. C., ACKMAN, R. G., and PEGG, M. J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. En: Fuel, Vol. 78 (1999), p. 1319-1326.

CHEVRON PRODUCTS COMPANY. Diesel Fuels Technical Review. 1998.

HERNÁNDEZ, J. J. Modelado de la formación y emisión de contaminantes en sistemas de combustión. Tesis Doctoral. Ediciones de la Universidad de Castilla La Mancha. 2001.

KERSCHBAUM, S., RINKE, G. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. En: Fuel, Vol. 83 (2004); p: 287-291.

TAT, M. E., VAN GERPEN, J. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with Diesel fuel. En: JAOCS Vol. 76 (1999), p.1511-1513.

YUAN, Y., HANSEN, A, and ZHANG, Q. The specific gravity of biodiesel fuels and their blends with Diesel fuel. Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development. Manuscript EE 04 004. Vol. VI. 2004.