

ESTUDIO DE MEZCLAS DIESEL-BIODIESEL POR REFRACTOMETRÍA EN EL RANGO VISIBLE. APLICACIÓN AL CORTE ARGENTINO

STUDY OF DIESEL - BIODIESEL BLENDS BY VISIBLE LIGHT REFRACTOMETRY. APPLICATION TO THE ARGENTINE COMMERCIAL BLEND

Colman M.^a, Fernández Galván E.A.^a, Sorichetti P.A.^b, Romano S.D.^{a,c}

- Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Mecánica. Grupo de Energías Renovables (GER). Buenos Aires, Argentina.
- Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Departamento de Física. Laboratorio de Sistemas Líquidos (LSL). Buenos Aires, Argentina.
- Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES). Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Mecánica. Grupo de Energías Renovables (GER). Buenos Aires, Argentina.

email:silviadromano@gmail.com

Recibido: 03/12/16; aceptado: 15/02/17

En este trabajo se presentan los resultados refractométricos en el rango de luz visible en mezclas diesel-biodiesel. Los ensayos se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D1218/12. Se midieron mezclas preparadas en el laboratorio con 10% de biodiesel y 90% de diesel (B10), correspondiente al corte obligatorio actual utilizado en Argentina, y muestras comerciales de distintos proveedores en un rango de temperatura de 288,15K a 328,15K. El índice de refracción en el rango de luz visible (IRV) para todas ellas muestra una dependencia lineal y decreciente con la temperatura. Por otro lado, se midió el IRV de series de biodiesel con dos tipos de diesel en todo el rango de concentraciones a 313,15K. Se obtuvo una dependencia lineal y decreciente del IRV con el aumento de porcentaje de biodiesel en las series. Los datos experimentales fueron exitosamente ajustados mediante modelos lineales. En todos los casos los coeficientes de determinación fueron mayores a 0,99.

Palabras clave: índice de refracción, biodiesel, refractometría, mezcla.

This work presents the results of visible light refractive index (IRV) of petrodiesel-biodiesel blends, including the Argentine commercial blend. Measurements were carried out according to the ASTM D1218/12 standard. Lab prepared samples with 10% biodiesel and 90% petrodiesel, called B10, and also commercial samples have been measured from 288,15K to 328,15K. The IRV of all the samples decreases linearly with temperature. On the other hand, series of biodiesel with two different types of diesel blends were prepared in the full range of compositions and their IRV at 313,15K was measured. It was found that their IRV decreases linearly with increasing biodiesel content. The experimental data were successfully adjusted by linear models. The determination coefficients for all cases were greater than 0,99.

Keywords: refractive index, biodiesel, refractometry, blends.

I. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la demanda mundial de energía se suple mediante recursos petroquímicos, carbón y gas natural, siendo todos ellos de carácter no renovable y finito además de contribuir al efecto invernadero y acumulación de dióxido de carbono en el ambiente. Los procesos de industrialización y motorización han llevado a un aumento sostenido de la demanda de combustibles derivados del petróleo, en particular el diesel. Dicho combustible tiene una función esencial en la economía industrial de un país en vías de desarrollo, ya que es utilizado para el transporte automotor y ferroviario de bienes industriales y agropecuarios. Debido a la elevada demanda de energía proveniente del petróleo, junto con los problemas de contaminación ambiental, es necesario desarrollar y producir combustibles alternativos con menor impacto ambiental y que puedan ser obtenidos de una fuente renovable como es la biomasa. En particular, el biodiesel (BD) es un biocombustible líquido, que se obtiene químicamente a partir de aceites vegetales o grasas animales y un alcohol, y se puede utilizar en

motores Diesel, ya sea sólo o mezclado con diesel¹. En Argentina, el aceite de soja es la materia prima más importante para su producción. Además, en nuestro país es obligatorio el corte de diesel con biodiesel desde el año 2010 (Ley 26093/06² y Decreto Reglamentario 109/07³). Se comenzó utilizando el denominado B5 (5% de biodiesel y 95% de diesel) y actualmente el corte es el B10 (10% de biodiesel y 90% de diesel).

La caracterización de biocombustibles líquidos, combustibles fósiles líquidos y sus mezclas, se realiza según normas internacionales (ASTM D6751/15⁴, EN14214/13⁵, etc.) donde se incluyen varias propiedades. Si bien la medición del índice de refracción en el rango de luz visible (IRV) no es exigido por dichas normas, representa una alternativa útil que posee ventajas superadoras respecto a otras técnicas. Entre ellas podemos incluir: es rápida, no destructiva, precisa, simple, económica y utiliza poca cantidad de muestra.

Las mediciones del índice de refracción en el rango de luz visible se realizan usualmente en la línea de sodio D (589nm) con refractómetros basados en el principio del

ángulo límite. Frecuentemente se utiliza el diseño de Abbe que provee resultados con cuatro cifras significativas, aún en modelos de costo relativamente bajo⁶.

II. MÉTODOS

Preparación de las muestras

Se prepararon mezclas de diesel con BD de forma volumétrica (V/V). Cada muestra fue de 10ml con una incerteza de $\pm 0,1$ ml. Para ello, se utilizaron dos tipos de diesel de distinta calidad, denominados D1 y D2, cuyas propiedades se presentan en la *Tabla 1*. Ambos fueron provistos por la misma refinería local y cumplen con Norma ASTM D975/16⁷. La misma refinería también proveyó el biodiesel de soja que utiliza para el corte y que cumple con la Norma ASTM D 6751/15.

Se prepararon dos series de muestras, denominadas BD-D1 y BD-D2. Si bien ambas se prepararon con el mismo BD, en la serie BD-D1 se utilizó D1, mientras que en la serie BD-D2 se utilizó D2. Además, el incremento en la proporción de biodiesel en la serie BD-D1 fue del 10% mientras que en BD-D2 fue del 5%.

TABLA 1: PROPIEDADES DE DIESEL UTILIZADOS

PROPIEDAD	D1	D2
Densidad a 15°C [g/cm ³]	0,836	0,834
Viscosidad a 40°C [cSt]	2,25	3,31
Número de Cetano	52	51
Punto de Inflamación [°C]	58	71
Contenido de Azufre [mg/Kg]	8	470

Equipo

Para la medición del IRV se utilizó un refractómetro de Abbe con una precisión de 2.10^{-4} , provisto de una lámpara de sodio de 589nm y un baño termostático para mantener la temperatura de la celda constante, controlada dentro de $\pm 0,1$ K. El baño se aisló para disminuir la transferencia de calor con el ambiente.

Procedimiento

Se realizaron medidas de IRV en las series BD-D1 y BD-D2 en todo el rango de composiciones a 313,15K.

Por otro lado, se realizó un estudio del IRV de mezclas de B10 preparadas con ambos tipos de diesel, denominadas B10-D1 y B10-D2, en función de la temperatura, en el rango de 288,15K a 328,15K en incrementos de 5K. El estudio de B10 en temperatura se extendió también a tres muestras comerciales adquiridas en estaciones de servicios, provenientes de distintas refinerías, denominadas C1, C2 y C3, cuyo contenido de biodiesel por ley es del 10% (V/V).

Las mediciones se realizaron de acuerdo a las directivas de la Norma ASTM D1218/12⁸.

III. RESULTADOS

En la *Figura 1* se observa la variación del IRV en función del porcentaje de biodiesel de las series BD-D1 y BD-D2 a 313,15K. En ambos casos, el IRV disminuye linealmente con el aumento del porcentaje de biodiesel.

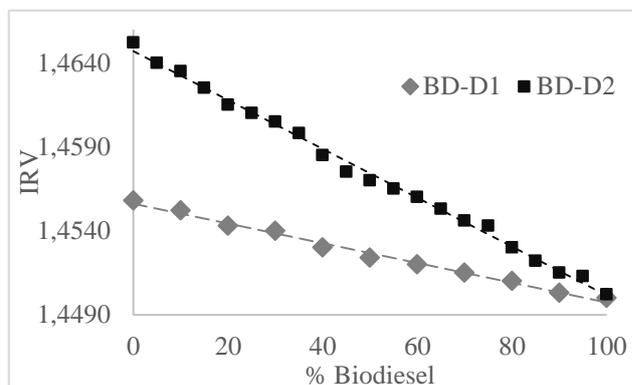


Figura 1: IRV de mezclas de diesel-biodiesel a 313,15K

La diferencia de IRV para BD-D1 y BD-D2 se asocia a sus diferentes propiedades, particularmente el grado de saturación del tipo de diesel que las componen. Debido a que existe una relación directa entre el IRV y el grado de saturación, la medición de IRV en aceites y ácidos grasos es ampliamente utilizada como parámetro de calidad para conocer a priori, el grado de insaturación de las sustancias que lo forman⁹. De hecho, a mayor grado de saturación menor será su valor de índice de refracción. Este comportamiento se puede extender a mezclas conformadas por diesel y biodiesel. El diesel D1 en las refinerías se somete a un proceso de hidrotreatmento para disminuir el contenido de azufre, en el cual el hidrógeno, además de remover el azufre, satura los dobles enlaces de D1 disminuyendo en consecuencia su IRV.

Por otro lado, los resultados de IRV de las series BD-D1 y BD-D2 en función del porcentaje de biodiesel a 315,15K se puede ajustar utilizando un modelo de regresión lineal simple por medio de la ecuación (1). Los coeficientes de determinación fueron mayores a 0,99 para ambas series.

$$n_D(B) = n_D(B_{50}) + \frac{dn_D}{dB} (B - B_{50}) \quad (1)$$

Donde $n_D(B)$ es el índice de refracción en función del porcentaje de biocombustible en la mezcla, B_{50} es el porcentaje de mezcla de referencia correspondiente a 50% de BD en diesel y $n_D(B_{50})$ es el IRV de B50.

En la *Tabla 2* se presentan los parámetros de ajuste $n_D(B_{50})$ y dn_D/dB de la regresión lineal, sus incertidumbres $\Delta n_D(B_{50})$ y $\Delta dn_D/dB$, el coeficiente de determinación R^2 y el error RMS del ajuste de la ecuación (1), $\Delta n_D(B)$.

TABLA 2: PARÁMETROS DE AJUSTE DE LA ECUACIÓN (1) Y SUS INCERTIDUMBRES

	BD-D1	BD-D2
$n_D(B_{50})$	1,4527	1,4574
$\Delta n_D(B_{50}), 10^{-5}$	<6	<6
$dn_D/dB, 10^{-4}$	-5,8636	-1,4545
$\Delta dn_D/dB, 10^{-6}$	<2	<3
R^2	0,9912	0,9957
$\Delta n_D(B), 10^{-4}$	<2	3

El análisis de IRV se profundizó para el corte argentino. Para ello, se realizaron mediciones de IRV a

dos muestras de B10 preparadas con ambos tipos de diesel, B10-D1 y B10-D2 y a tres muestras de diesel comercial adquiridas en distintas estaciones de servicio, provenientes de diferentes refinerías (C1, C2 y C3) en un rango de 288,15K a 328,15K. Los resultados se presentan en la *Figura 2*. Se observa que el IRV decrece linealmente con la temperatura, para todas las muestras. En particular, el IRV de la muestra comercial C2 coincide con el IRV de la muestra preparada en el laboratorio B10-D1, en todo el rango de temperaturas estudiado.

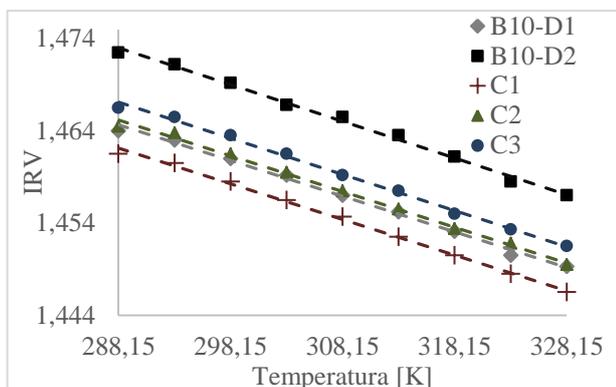


Figura 2. IRV para distintas muestras de B10

Los resultados experimentales mostrados en la *Figura 2* se ajustaron mediante un modelo de regresión lineal simple por medio de la ecuación (2), obteniéndose un coeficiente de correlación mayor a 0,995 para todos los casos estudiados.

$$n_D(T) = n_D(T_0) + \frac{dn_D}{dT} (T - T_0) \quad (2)$$

Donde $n_{D(T)}$ es el índice de refracción medido a 589nm, T es la temperatura de ensayo, T_0 es la temperatura de referencia (313,15K) y $n_{D(T_0)}$ el IRV a dicha temperatura. Los parámetros de ajuste $n_{D(T_0)}$, dn_D/dT , sus incertidumbres $\Delta n_{D(T_0)}$ y $\Delta dn_D/dT$, el coeficiente de determinación R^2 y el error RMS del ajuste $\Delta n_{D(T)}$ se presentan en la *Tabla 3*.

TABLA 3: PARÁMETROS DE AJUSTE DE LA ECUACIÓN (2) Y SUS INCERTIDUMBRES

	B10-D1	B10-D2	C1	C2	C3
$n_{D(T_0)}$	1,4550	1,4630	1,4573	1,4555	1,4525
$\Delta n_{D(T_0)}, 10^{-4}$	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
$dn_D/dT, 10^{-4}$	-3,87	-3,98	-3,92	-3,87	-3,86
$\Delta dn_D/dT, 10^{-6}$	0,1	0,1	<10	<10	<10
R^2	0,9950	0,9952	0,9964	0,9959	0,9968
$\Delta n_{D(T)}, 10^{-4}$	<4	<4	<4	<4	<4

Si el IRV del biodiesel y diesel son conocidos, se podría determinar el porcentaje de BD de una mezcla de composición desconocida, simplemente midiendo su IRV. Los métodos actuales para la determinación de contenido de biodiesel en diesel se realizan según normas internacionales mediante espectroscopia infrarroja o espectrometría. La medición de IRV para determinar el porcentaje de biodiesel podría representar una alternativa a dichas normas, pudiendo implementarse en el “pool” de

diesel de las refinerías en donde se preparan las mezclas comerciales.

IV. CONCLUSIONES

El índice de refracción en el rango de luz visible de las mezclas diesel-biodiesel varía linealmente y de forma decreciente, a medida que aumenta el porcentaje de biodiesel. La variación es menos pronunciada en el caso del diesel con menor contenido de azufre.

Por otro lado, el IRV del corte argentino actual decrece de forma lineal con el aumento de temperatura, independientemente de la calidad del diesel utilizado. Las muestras comerciales presentan un comportamiento similar entre ellas y al B10-D1 respectivamente, sugiriendo que el diesel utilizado para prepararlas posee características similares al diesel denominado D1 (bajo contenido de azufre) en nuestro trabajo.

REFERENCIAS

- 1- S. D. Romano, E. González Suárez, M. A. Laborde. “Combustibles Alternativos”. Ediciones Cooperativas, 2ª edición, 2006. Capítulo I: Biodiesel, S. D. Romano, 11 – 88.
- 2- Ley 26093/ 06 “Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentable de biocombustibles en Argentina”. <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/116299/norma.htm>
- 3- Decreto 109/2007: Boletín Oficial del 13 de Febrero de 2007, N° 31094, Poder ejecutivo nacional. <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/125000-129999/125179/norma.htm>
- 4- ASTM D6751-15ce1, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- 5- UNE-EN 14214:2013 V2, Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo. 2013.
- 6- S. D. Romano, P. A. Sorichetti. “Dielectric Relaxation Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization”, Springer Verlag, 2011.
- 7- ASTM D975-16, Standard Specification for Diesel Fuel Oils, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- 8- ASTM D1218-12, Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- 9- Frank D. Gunstone “Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses: Second Edition”, Blackwell Publishing, 2002.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto UBACyT 20020120100062BA.

Los autores agradecen al Ing. Miguel Pellejero, Jefe del Laboratorio de Desarrollo de Combustibles de YPF, Argentina, por las muestras de biodiesel y diesel sin corte.