

Evaluación de las Emisiones Biodiésel

J. J. Rodríguez Maroto
J. L. Dorronsoro Arenal
E. Rojas García
R. Pérez Pastor
S. García Alonso

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales

<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -14226-1995

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 654-07-042-8

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S09

BIOMASS FUELS; BIOFUELS; DIESEL FUELS; PRODUCTION; POLYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS; AEROSOL

Evaluación de las Emisiones Biodiésel.

Rodríguez Maroto, J. J.; Dorronsoro Arenal, J. L.; Rojas García, E.;
Pérez Pastor, R.; García Alonso, S.

40 pp. 32 figs. 8 tablas 9 refs.

Resumen:

La generación de energía a partir de productos vegetales es una de las posibilidades a nuestro alcance para reducir la contaminación atmosférica. En particular, la utilización de biodiésel en motores de combustión interna puede ser una de las mejores opciones.

Las partículas más finas emitidas por los motores de combustión son fácilmente respirables y sobre ellas se pueden absorber diferentes sustancias presumiblemente tóxicas, entre las que cabe destacar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), por su demostrado carácter cancerígeno.

En este trabajo, se estudia por una parte, las características que puede presentar el aerosol de emisión en un motor diésel con una potencia máxima de 97 kW, funcionando sin carga a 600 rpm, utilizando como combustible mezclas de biodiésel y gasóleo en diferentes proporciones.. Por otra parte, se presenta la evolución que tiene lugar en la concentración de HAPs en las partículas de emisión, de acuerdo al porcentaje de biodiesel utilizado en la mezcla combustible.

Evaluation of Emissions Biodiesel.

Rodríguez Maroto, J. J.; Dorronsoro Arenal, J. L.; Rojas García, E.;
Pérez Pastor, R.; García Alonso, S.

40 pp. 32 figs. 8 tablas 9 refs.

Abstract:

The generation of energy from vegetal products is one of the possibilities to our reach in order to reduce the atmospheric pollution. Particularly, the use of biodiesel in internal combustion engines can be one of the best options.

The finest particles emitted by the combustion engines are easily breathable and on them different substances can be absorbed presumably toxic, between which it is possible to emphasize the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), by its demonstrated cancerigenic character.

In this work, it is studied on the one hand, the characteristics that can present the aerosol of emission in a diesel engine with a maximum power of 97 kW, working without load to 600 rpm, using as combustible mixtures of biodiesel and diesel in different proportions. On the other hand, the evolution that takes place in the concentration of PAHs in emission particles, according to the percentage of biodiesel used in the combustible mixture.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	2
1.2	PLANTA DE VALIDACIÓN DE SISTEMAS DE FILTRACIÓN (CIEMAT).....	2
2.1.1	Motor – Generador Diesel.....	2
2.1.2	Cabina de insonorización.....	3
2.1.3	Línea de escape.....	3
2.1.4	Sistema de dilución primaria.....	4
2.1.5	Estación de muestreo y medida de gases y partículas.....	5
3	FASE EXPERIMENTAL.....	5
3.1	MATRIZ DE ENSAYOS.....	5
3.2	TIPO DE COMBUSTIBLE.....	6
3.2.1	Gasóleo.....	7
3.2.2	Biodiesel.....	7
3.3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	10
4	RESULTADOS.....	11
4.1	CONCENTRACIÓN MÁSCA DE PARTÍCULAS.....	11
4.2	CONCENTRACIÓN NUMÉRICA.....	14
4.3	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO.....	17
4.4	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE MOVILIDAD ELÉCTRICA.....	25
4.5	MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS ELEMENTAL.....	30
4.6	ANÁLISIS DE HAPs EN PARTÍCULAS.....	32
5	CONCLUSIONES.....	39
6	AGRADECIMIENTOS.....	39
7	REFERENCIAS.....	40

TABLAS

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DEL MOTOR-GENERADOR DIESEL.	3
TABLA 2. MATRIZ INICIAL DE ENSAYOS.	5
TABLA 3. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y MEDIDA.	6
TABLA 4. ESPECIFICACIONES DEL GASOLEO DE AUTOMOCIÓN CLASE A. (REAL DECRETO 1700/2003 DE 15 DE DICIEMBRE, BOE-24-12-2003).	7
TABLA 5. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL BIODIESEL FABRICADO EN ACCIONA-EHN.	8
TABLA 6. ESPECIFICACIONES DEL BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA Y COLZA (ACCIONA-EHN, CAPARROSO).	9
TABLA 7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. ENSAYOS CON BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	10
TABLA 8. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. ENSAYOS CON BIODIESEL DE COLZA.	11

FIGURAS

FIGURA 1. INSTALACIÓN DE VALIDACIÓN DE SISTEMAS DE FILTRACIÓN.	2
FIGURA 2. SISTEMA DE MUESTREO Y MEDIDA DE PARTÍCULAS EN PM ₀ Y PM ₁	6
FIGURA 3. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	12
FIGURA 4. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE COLZA.	12
FIGURA 5. INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	13
FIGURA 6. INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE COLZA.	14
FIGURA 7. CONCENTRACIÓN NUMÉRICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	15
FIGURA 8. CONCENTRACIÓN NUMÉRICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE COLZA.	15
FIGURA 9. INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN NUMÉRICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE OLEÍNA.	16
FIGURA 10. INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN NUMÉRICA DE PARTÍCULAS V.S. DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BIODIESEL DE COLZA.	16
FIGURA 11. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO EN PM ₀ , PARA BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	18
FIGURA 12. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO ACUMULADA, EN PM ₀ , PARA BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	19
FIGURA 13. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO EN PM ₁ , PARA BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	20
FIGURA 14. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO ACUMULADA, EN PM ₁ , PARA BIODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	21
FIGURA 15. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO EN PM ₀ , PARA BIODIESEL DE COLZA.	22
FIGURA 16. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO ACUMULADA, EN PM ₀ , PARA BIODIESEL DE COLZA.	23

FIGURA 17. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO EN PM1, PARA BODIESEL DE COLZA.....	24
FIGURA 18. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO ACUMULADA, EN PM0, PARA BODIESEL DE COLZA.....	25
FIGURA 19. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE MOVILIDAD ELÉCTRICA EN PM1, PARA BODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	26
FIGURA 20. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE MOVILIDAD ELÉCTRICA EN PM1, PARA BODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	27
FIGURA 21. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE MOVILIDAD ELÉCTRICA EN PM1, PARA BODIESEL DE COLZA.....	28
FIGURA 22. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE MOVILIDAD ELÉCTRICA EN PM1, PARA BODIESEL DE COLZA.....	29
FIGURA 23. MACROFOTOGRAFÍAS OBTENIDAS EN ETAPAS DEL IMPACTADOR DE BAJA PRESIÓN EN MUESTRAS DE BODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA Y DE COLZA.	30
FIGURA 24. ESPECTRO Y ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL DE BODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA Y DE COLZA.	31
FIGURA 25. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS DE TRES ANILLOS BENCÉNICOS EN PARTÍCULAS V.S. PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	33
FIGURA 26. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS DE CUATRO ANILLOS BENCÉNICOS EN PARTÍCULAS V.S. PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	34
FIGURA 27. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS DE CINCO ANILLOS BENCÉNICOS EN PARTÍCULAS V.S. PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BODIESEL DE OLEÍNA DE PALMA.	35
FIGURA 28. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS MÁS SIGNIFICATIVOS EN PARTÍCULAS DE EMISIÓN DE GASOLEO Y BODIESEL PURO DE OLEINA DE PALMA. % DE VARIACIÓN.	35
FIGURA 29. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS DE TRES ANILLOS BENCÉNICOS EN PARTÍCULAS V.S. PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BODIESEL DE ACEITE DE COLZA.	36
FIGURA 30. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS DE CUATRO ANILLOS BENCÉNICOS EN PARTÍCULAS V.S. PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BODIESEL DE ACEITE DE COLZA.	37
FIGURA 31. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS DE CINCO ANILLOS BENCÉNICOS EN PARTÍCULAS V.S. PROPORCIÓN DE MEZCLA DE BODIESEL DE ACEITE DE COLZA.	38
FIGURA 32. CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE LOS HAPS MÁS SIGNIFICATIVOS EN PARTÍCULAS DE EMISIÓN DE GASOLEO Y BODIESEL PURO DE ACEITE DE COLZA. % DE VARIACIÓN.	38

1 INTRODUCCIÓN.

Los biocombustibles líquidos o biocarburantes, son productos extraídos de materias primas de origen vegetal y, por tanto, renovables, biodegradables y presumiblemente menos contaminante que los combustibles fósiles, tanto si se utilizan puros como sin lo hacen mezclados con gasóleo. Existen de forma general, dos tipos de biocarburantes: Bioetanol (o bioalcohol) y Biodiesel.

El Bioetanol (o bioalcohol) es un alcohol producido por fermentación de productos azucarados (remolacha, caña de azúcar etc.) o por hidrólisis y posterior fermentación de cereales (trigo, cebada, maíz etc.). A partir de la síntesis del bioetanol con isobutileno se obtiene el ETBE (etil ter-butyl eter), menos volátil y más miscible con la gasolina que el propio etanol.

El Biodiesel, también denominado biogasóleo o diester es un biocarburante obtenido a partir de aceite por reacción de transesterificación con metanol, produciendo metilesteres y glicerina como producto secundario. Estos metilesteres poseen características físico-químicas parecidas al gasóleo, pudiéndose mezclar en cualquier proporción y utilizarse en los vehículos diesel convencionales sin necesidad de introducir modificaciones en el diseño básico del motor. Actualmente, es una de las opciones para contribuir a la disminución de contaminantes y parece que debiera ser menos contaminante que los combustibles fósiles y así lo demuestran algunos estudios [i], aunque depende fundamentalmente de la calidad del biodiesel utilizado, que es función de dos factores: el origen y la calidad de la fabricación.

Los biodiesels son esteres metílicos de ácidos grasos (FAME, fat acid methyl ester), $[CH_3OCOOR]$ de origen vegetal o animal obtenidos a partir del aceite de diferentes materias primas: semillas oleaginosas (algodón, cacahuete, colza, coco, girasol, grano de palma, lino, nueces; ricino, sésamo, soja, etc.); frutos oleaginosos (aceite de palma); semillas oleaginosas alternativas (Brassica carinata, Camelina sativa, Pogianus etc.); semillas oleaginosas modificadas genéticamente (aceite de girasol de alto oleico); aceite de oliva de final de campaña con alta acidez, oleínas y grasas animales o aceites de fritura. En Estados Unidos, se utiliza el aceite de soja, en Europa, la colza y en los países tropicales, el coco y la palma. La producción mundial de aceite proviene en un: 50% de aceite de palma, 25% de aceite de soja, 25% de colza, algodón, maní, girasol y otros menores.

Los aceites y grasas, están formados mayoritariamente por triglicéridos, (ésteres con tres cadenas moleculares de ácidos grasos unidas a una molécula de glicerol). Se pueden encontrar tres tipos de ácidos grasos: saturados, $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ (caprílico, láurico, mistérico, palmítico, esteárico, aráquico, behénico, lignocérico, etc.); monoinsaturados, $CH_3-R-(CH=CH)-R'-COOH$ (palmitoleico, oléico, gadoleico, erúxico, etc.) y poliinsaturado, $CH_3-R-(CH=CH)_n-R'-COOH$ (linoleico, linolenico etc.) en proporciones que varían de acuerdo a su origen: Por transesterificación del aceite o grasa con alcoholes ligeros metanol, etanol, propanol o butanol, etc) el glicerol se substituye por metanol obteniéndose tres moléculas de éster metílico y una molécula de glicerina. Para la producción de 1.005 kg de biodiesel, son necesarios 1.000 kg de aceite, 110 kg de metanol, 15 kg de catalizador y, además de 4,29 m³ de agua. Este procedimiento permite además la obtención de 100 kg de glicerina.

En los últimos años, existe un interés creciente en utilizar biodiesel como sustituto de los gasóleos tradicionales, con dos fines fundamentales la reducción de las emisiones de los gases producidos en la combustión de las fuentes no renovables y la independencia energética de aquellos países no productores de petróleo y, sin embargo, con suficiente capacidad de autoabastecimiento.

2 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.

1.2 PLANTA DE VALIDACIÓN DE SISTEMAS DE FILTRACIÓN (CIEMAT).

Está formada por un motor – generador Diesel, cabina de insonorización, línea de escape y sistema de dilución primaria (Figura 1).

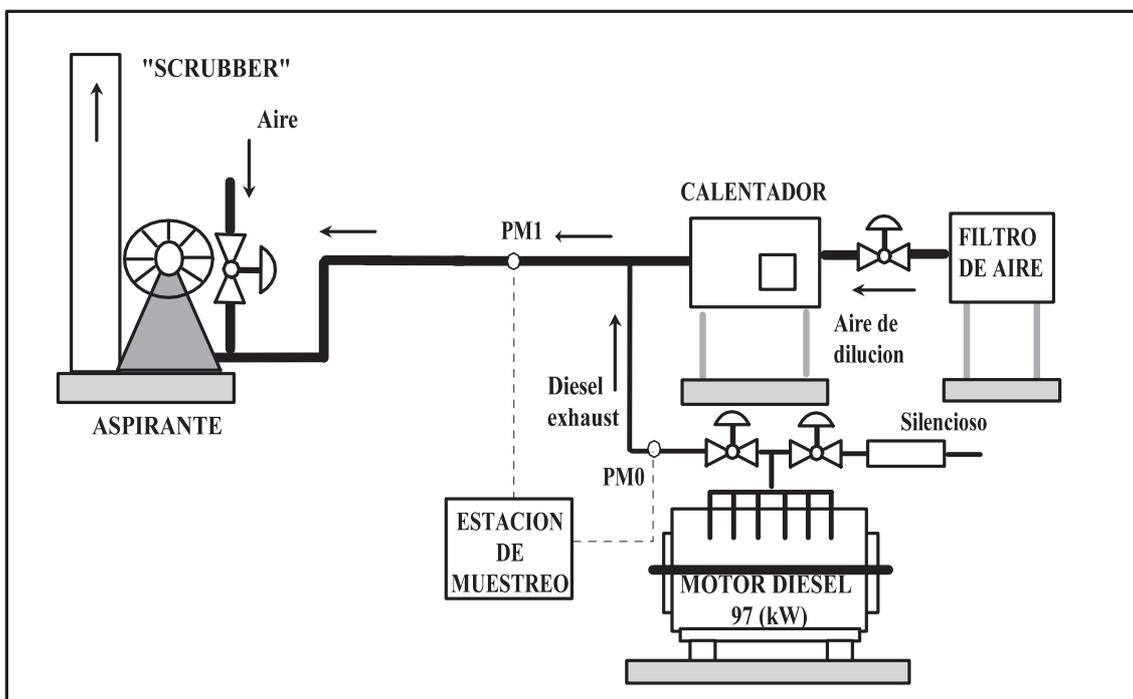


Figura 1. Instalación de validación de sistemas de filtración.

2.1.1 Motor – Generador Diesel.

Es un motor generador fabricado por la Empresa Nacional de Autocamiones, S.A. Pegaso Diesel y sus principales características se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Características técnicas del motor-generador Diesel.

Tipo	9100/14/25/21
Motor	20.1268.634
Ciclo	Diesel, a 4 tiempos
Cilindros	6, en línea
Calibre	118 m/m
Carrera	155 m/m
Cilindrada total	10170 cm ³
Relación de compresión	16:1
Potencia máxima	170 C.V. a 2000 r.p.m.
Par máximo	65,5 mKg a 1300 r.p.m.
Régimen de Revoluciones.	600 – 1500 r.p.m.
Potencia fiscal	41 C.V.
Consumo específico	165-175 gr./C.V. hora
Peso	725 kg
Dimensiones	2m x 1m x 1,2m

Se han realizado pequeñas modificaciones y sustituciones en el sistema de alimentación del motor, ya que el biodiesel es incompatible con una serie de plásticos y derivados del caucho natural. Se han reemplazado los conductos y juntas de caucho del circuito del combustible por otros de materiales sintéticos como el vitón.

2.1.2 Cabina de insonorización.

El nivel de ruido producido por el motor hace necesario que se ubique dentro de una cabina construida con unas características geométricas y de aislamiento definidas a partir de un estudio previo por el Instituto de Acústica del CSIC, [ii].

La cabina de insonorización es una configuración de encapsulamiento que soporta el motor y la cabina de aislamiento en una plataforma que descansa sobre unos calzos antivibratorios, constituidos por seis silentblocks. La cabina es un paralelepípedo fabricado en acero al carbono de 1,5 mm de espesor estando toda la estructura externa reforzada en los lados y recubierta interiormente con lana de roca Roclaine de 80 mm de espesor. También va provista de dos rejillas, anterior y posterior como sistemas de ventilación, de forma que se evite el sobrecalentamiento del motor. La cabina posee tres portillas de acceso: al sistema de llenado de combustible, al sistema de control y al sistema de arranque.

2.1.3 Línea de escape

La línea de escape está constituida por una tubería de acero inoxidable para conducir los humos de escape del Motor-generador Diesel. Cabe diferenciar dos ramas, a derecha e izquierda de la cabina de insonorización, que transcurren opuestas paralelamente a la línea de dilución primaria. Cada una de ellas tiene una válvula de apertura y cierre para

llevar los humos, bien al exterior después de atravesar el silencioso, o bien a la línea de dilución. La primera es utilizada durante el periodo de calentamiento del motor hasta que las emisiones sean estables. La segunda rama es lo que se considera línea de escape, propiamente dicha y supone una etapa previa, antes de la dilución primaria de los humos de emisión. Está formada por cuatro tramos rectos de $\varnothing_{\text{int}}=2,5''$ y de longitudes: 1,1, 1 y 1,2 m, un codo de 90° , una bifurcación, una válvula de mariposa, un compensador de dilatación de 0,3 m, una reducción desde un diámetro de $\varnothing_{\text{int}}=2,5''$ hasta $\varnothing_{\text{int}}=1,5''$, dos codos de 90° y diámetro $\varnothing_{\text{int}}=1,5''$ y un tramo recto de 0,5 m.

En la línea de escape, existe un punto de muestreo de gases y partículas, PM0 en el que se controla el caudal y la temperatura de los gases de escape.

2.1.4 Sistema de dilución primaria.

El sistema de dilución primaria está formado por un filtro previo del aire de dilución, línea de dilución, sistema de regulación de caudal, y equipo de limpieza de gases.

Se hace necesario eliminar el mayor número de partículas en el aire de dilución primaria y especialmente controlar las distribuciones de partículas que se están incorporando al caudal de ensayo. De otra forma, estaríamos añadiendo, si bien los caudales adecuados, no las partículas deseadas, ya que a lo largo del periodo de medida podrían darse variaciones importantes en la concentración de partículas en el aire de dilución y se desvirtuarían los resultados, especialmente para las partículas de menor tamaño. Para ello, el sistema de filtrado previo del aire de dilución consta de una etapa de prefiltración formada por una manta filtrante VNF (retención de peso en polvo del 84,6 %) y una etapa de filtración final que incorpora una manta filtrante SP30SH00 (retención en polvo del 95 %). Esto permite el control de partículas en suspensión de tamaño superior a $0,3 \mu\text{m}$ en un caudal de 1200-2400 m^3/h de aire atmosférico.

La línea de dilución consta básicamente de un conducto circular de acero inoxidable $\varnothing_{\text{int}}=10''$ con aislamiento térmico exterior de lana de roca de 100 mm de espesor recubierto con chapa lisa de inoxidable de 0,6 mm de espesor. Tiene un punto de muestreo de gases y partículas, PM1 en el que se controla el caudal y la temperatura de los gases de emisión.

La regulación del aire de dilución se realiza por medio de dos válvulas, una situada a la cabeza de la línea de proceso y otra antes del lavador de gases. La primera, para dar paso al aire de dilución que se mezcla con los gases de salida y la segunda para controlar por una parte la presión en la línea y por otra, el resto del aire, que es necesario para que el aspirante pueda trabajar al régimen de diseño. Para realizar un control de caudal más exacto del que permiten las dos válvulas de mariposa, existe un "by pass" desde la primera válvula mediante una línea donde se incorpora una tercera válvula de control más fina.

Al final de la línea, se sitúa el sistema de succión formada por un aspirante y el de limpieza de gases por un lavador de gases tipo Vénturi.

2.1.5 Estación de muestreo y medida de gases y partículas.

Consta de tres partes: muestreo, medida y equipos auxiliares.

Muestreo: sonda de muestreo, líneas de muestreo, caja caliente y caja fría termostalizadas, y una unidad de control automático.

Medida:

In-situ: contador óptico (PCS2000 de PALAS) y SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer de TSI).

Post-muestreo: microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy) y análisis de imagen (SEM/AIU), impactador de cascada (Andersen, Mark III), impactador de baja presión de once etapas (HAUKE modelo LP1 25/0.018/2), medios filtrantes y análisis químico. Se utiliza un analizador de gases (FIRETRON Mod FT-2500).

Equipos auxiliares de acondicionamiento previo: ciclón, cámara de muestreo, desecador, preimpactador, neutralizador de carga y sistema de dilución secundaria. Un diluidor tipo eyector permite llevar a cabo una dilución secundaria.

3 FASE EXPERIMENTAL.

La fase experimental debía permitir evaluar las emisiones de biodiesel en diferentes condiciones considerando las limitaciones de la instalación y el tiempo para desarrollar este estudio.

3.1 MATRIZ DE ENSAYOS.

Todos los ensayos se han realizado funcionando el motor a un régimen de 600 rpm y 0% de carga. En estas condiciones, el consumo de combustible es menor y consiguientemente la concentración de partículas emitidas, por lo que disminuye la probabilidad de aglomeración y se facilita la interpretación de resultados. En este caso, la única variable es el combustible utilizado, una mezcla de gasóleo y biodiesel en las siguientes proporciones: 0, 5, 10, 20, 50 y 100 %, que diferencian los seis tipos ensayos, para cada uno de los dos tipos de biodiesel empleados: de oleína de palma y de aceite de colza.

Tabla 2. Matriz inicial de ensayos.

Condiciones		Tipo de biodiesel	Mezcla Gasoleo-Bidiesel (%)					
Régimen	Carga		0	5	10	20	50	100
0 % (600 rpm.)	0 %	Oleína de palma	0	5	10	20	50	100
0 % (600 rpm.)	0 %	Colza	0	5	10	20	50	100

En cada uno de los doce ensayos, se lleva a cabo la caracterización de las partículas de emisión, en los dos puntos de muestreo PM0 (línea de escape) y PM1 (línea de dilución). La caracterización de las partículas consiste fundamentalmente en la determinación de los siguientes variables: concentración másica y numérica de las partículas, distribución de tamaño ponderado a la masa y al número de partículas, análisis químico, morfología, etc.

Tabla 3. Metodología de muestreo y medida.

Combustible Biodiesel+gasóleo (%)	PM0	PM1
0	Filtros, IBP, Anal. de gases	Filtros, IBP, SMPS, Contador óptico, SEM
5		
10		
20		
50		

NOTA: IBP: Impactador de baja Presión

Anal. de gases: analizador de gases por celdas electroquímicas.

SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer. Clasificador y medidor de partículas.

SEM: Scanning Electron Microscopy

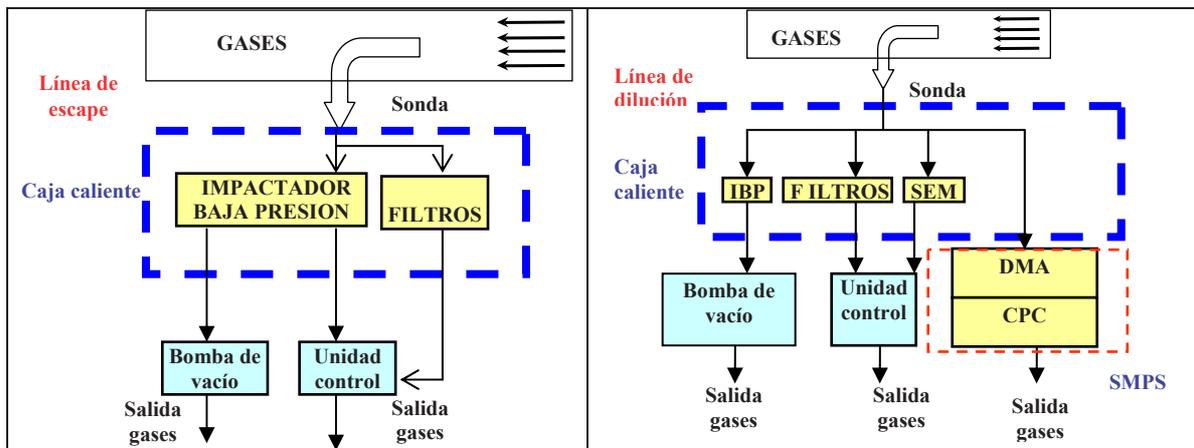


Figura 2. Sistema de muestreo y medida de partículas en PM0 y PM1.

3.2 TIPO DE COMBUSTIBLE

El combustible utilizado en los ensayos está formado por una mezcla de gasóleo (Diesel e+ de Repsol-YPF) y biodiesel ACCIONA-EHN en las siguientes proporciones: 0, 5, 10, 20, 50 y 100 %.

3.2.1 Gasóleo.

El gasóleo utilizado era Diesel e+ de Repsol-YPF, de bajo contenido en azufre (<50 ppm) que cumple las especificaciones de los gasóleos de automoción Clase A según, R-D1700/2003 de 15-12-2003 que figuran en la siguiente tabla.

Tabla 4. Especificaciones del gasoleo de automoción Clase A. (Real Decreto 1700/2003 de 15 de diciembre, BOE-24-12-2003).

Características	Unidad de medida	Límites	
		Mín.	Máx.
Número de cetano.		51,0	-
Índice de cetano.		46,0	-
Densidad a 15°.	kg/m ³	820	845
Hidrocarburos policíclicos aromáticos.	%m/m ³	-	11
Contenido en azufre.	mg/kg ³	-	350
Destilación.	°C		
65% recogido.		250	-
85% recogido.		-	350
95% recogido.		-	360
Viscosidad cinemática a 40 °C.	mm ² /s	2,00	4,50
Punto de Inflamación.	°C	>55	°
Punto de obstrucción filtro frío.	°C		
Invierno (1 octubre -31 marzo).		-	-10
Verano (1 abril -30 septiembre).		-	0
Residuo carbonoso (sobre 10% residuo destilación).	% m/m	-	0,30
Lubricidad diámetro huella corregido (wsd 1,4) a 60 °C.	µm	-	460
Agua.	mg/kg	-	200
Partículas sólidas (contaminación total).	mg/kg	-	24
Contenido de cenizas.	%m/m	-	0,01
Corrosión lámina de cobre (3 horas a 50 °C).	escala	-	Clase 1
Estabilidad a la oxidación.	g/m ³	-	25
Color.		-	2
Transparencia y brillo		Cumple	
Aditivos y agentes trazadores:		Regulados por la orden PRE/1724/2002, de 5 julio	

3.2.2 Biodiesel.

En España, en el año 2005, existían ocho plantas de fabricación de biodiésel:

1. Stocks del Vallés (Montmeló, Barcelona, 6.000 t/año)
2. Bionet Europa (Reus, Tarragona, 50.000 t/año)
3. Bionor Transformación (Berantevilla, Alava, 20.000 t/año)
4. Bionorte (Asturias, 5.000 t/año)
5. Biodiesel Castilla-La Mancha, (Santa Olalla, Toledo, con 10.000 t/año)
6. IDAE- Universidad de Alcalá, (Alcalá de Henares, Madrid 1.500 t/año)
7. Grupo Ecológico Natural (GEN), (Mallorca, 6.000 ton/año)
8. ACCIONA-EHN (Caparroso, Navarra, 35.000 t/año),

Esta última era la única que elaboraba biodiesel a partir de aceites vegetales de primera utilización, el resto lo hacían a partir de aceites usados. Como el biodiesel debía ser suficientemente homogéneo para que los resultados fuesen lo más reproducibles, se optó por la adquisición del biocombustible de esta empresa, cuyas características generales figuran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Características generales del biodiesel fabricado en ACCIONA-EHN.

COMPOSICIÓN	Unidades	
Laurato de metilo	%p/p	0-55
Miristato de metilo	%p/p	0-20
Linoleato de metilo	%p/p	0-72
Oleato de metilo	%p/p	5-85
Palmitato de metilo	%p/p	4-30
Estearato de metilo	%p/p	3-6
PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS		
Aspecto		líquido aceitoso de color claro
Olor		a aceite vegetal
Punto/intervalo de ebullición	°C	>150
Solubilidad en agua(g/100 ml a 25 °C)		No miscible
Coefficiente de reparto n-octanol/agua		>3 log(Kow)
Viscosidad (a 40°C)	mm ² /s	4,09

Se han utilizado para los ensayos dos tipos de biodiesel procedentes de la oleína de palma y del aceite de colza. La oleína de palma se obtiene por fraccionamiento del aceite de palma produciendo oleína y estearina de palma. La primera, es líquida a temperatura ambiente, mientras que la estearina, con alto punto de fusión, es sólida a esa temperatura. Con fraccionamientos más complejos se obtiene una tercera fracción intermedia (60% palmítico y 40 % oleico).

El Real Decreto 1700/2003 de 15/12/2003 (BOE 24/12(2003) que transpone la directiva comunitaria 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo 8-05-2003 relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte establece que la composición y propiedades del biodiesel estén definidas por norma Pr EN 142 14 o en la que apruebe el Comité Europeo a excepción del índice de yodo, cuyo valor máximo queda establecido en 140.

Las especificaciones de los dos tipos de biodiesel utilizados figuran en la siguiente tabla.

Tabla 6. Especificaciones del biodiesel de oleina de palma y colza (ACCIONA-EHN, Caparrosa).

PROPIEDADES	Unidad de medida	Oleina de palma	Colza	Limite	
				Mínimo	Máximo
Nº de cetano		>51	>51	51,0	
Contenido en ester	%(m/m)	99,9	99,9	96,5	-
Densidad a 15°C	kg/m ³	876	883	860	900
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	4,40	4,30	3,50	5,00
Contenido en azufre.	mg/kg ³	1,2	0,5	-	10,0
Punto de inflamación	°C	183	181	120	-
Residuo carbonoso	%(m/m)	0,07	0,01	-	0,30
Contenido en cenizas de sulfatos	%(m/m)	0,004	0,003	-	0,02
Agua.	mg/kg	173	98	-	300
Contaminación total	mg/kg	3	13	-	24
Corrosión lámina de cobre (3 horas a 50 °C).	escala	1 ^a	1 ^a	Clase 1	
Estabilidad a la Oxidación	horas	14,0	11,0	6,0	
Valor ácido	mg KOH/g	0,43	0,42	-	0,50
Índice de yodo	gl/100g	60	116	-	120
M.E. Linolénico	%(m/m)	0,4	10,0	12,0	
M.E. Poliinsaturados	%(m/m)	<0,1	>0,01	-	1
Contenido en metanol	%(m/m)	0,005	0,01	-	0,20
Contenido en monoglicéridos	%(m/m)	0,28	0,36	-	0,80
Contenido en diglicéridos	%(m/m)	0,07	0,08	-	0,20
Contenido en triglicéridos	%(m/m)	0,01	0,01	-	0,20
Glicerina libre	%(m/m)	0,01	0,003	-	0,02
Glicerina total	%(m/m)	0,09	0,11	-	0,25
Metales grupo I (Na+K)	mg/kg	1,5	1,4	-	5
Metales grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	<1	<1	-	5
Contenido en fosforo	mg/kg	<1	<1	-	10
CFPP	°C	+9	-9	0	-
CBT		7,57		-	1,5

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

De la matriz inicial se han realizado 63 días de experimentación con lo que se han cubierto el total de experiencias con el motor-generator Pegaso (regimen de 600 rpm y 0% de carga) para dos tipos de biodiesel: oleína de palma (42 días) y colza (21 días), empleando como combustible mezclas de gasoleo/biodiesel: 0, 5, 10, 20 y 50 %.

Tabla 7. Procedimiento experimental. Ensayos con biodiesel de oleína de palma.

Biodiesel+gasóleo Biodiesel de Oleína de palma (%)	Día	PM0	PM1	Nº
0	13-09-05		Contador óptico	1
	15-09-05		Contador óptico	2
	16-09-05		Contador óptico	3
	19-09-05	Filtros		4
	23-09-05	Filtros	Filtros	5
	06-10-05	IBP		6
	07-10-05	IBP	IBP, SMPS	7
	10-10-05	IBP	SMPS	8
	13-10-05	IBP	SMPS	9
	14-10-05		IBP	10
	17-10-05	Anal. de gases		11
5	18-10-05	Filtros e IBP	SMPS	12
	19-10-05		IBP	13
	20-10-05		Filtros y SEM	14
	27-10-05	IBP	Filtros e IBP	15
	28-10-05		Filtros	16
	31-10-05	IBP	IBP, SMPS y Contador óptico	17
	03-11-05	Impact.		18
10	03-11-05		Contador óptico	19
	04-11-05		IBP, Filtros y Contador óptico	20
	07-11-05		Filtros y Contador óptico, SEM	21
	08-11-05	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	22
	10-11-05		Filtros y Contador óptico, Impact.	23
	11-11-05	IBP	IBP, SMPS y Contador óptico	24
20	14-11-05		Filtros y Contador óptico, SEM	25
	15-11-05	IBP	IBP, SMPS y Contador óptico	26
	16-11-05	Filtros e IBP	IBP, SMPS y Contador óptico	27
	17-11-05	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	28
	18-11-05	Filtros		29
	22-11-05	Filtros	IBP	30
	23-11-05	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	31
	50	24-11-05	Filtros e IBP	IBP, SMPS y Contador óptico
25-11-05			IBP	33
28-11-05			Filtros y SEM	34
29-11-05		IBP	IBP, SMPS y Contador óptico	35
01-12-05		IBP	IBP	36
27-12-05		Anal. de gases		37
20		28-12-05		IBP, Anal. de gases
	29-12-05	IBP		39
100	15-03-06		Filtros y IBP	40
	16-03-06		Filtros y IBP	41
	22-03-06		Filtros	42

Tabla 8. Procedimiento experimental. Ensayos con biodiesel de colza.

Biodiesel+gasóleo	Día	PM0	PM1	
Biodiesel de Colza (%)				
0	17-01-06		SMPS y Contador óptico	1
	18-01-06	Anal. de gases	IBP	2
	19-01-06		Filtros y SEM	3
	23-01-06	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	4
5	26-01-06	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	5
	27-01-06	Filtros	Filtros, IBP y SEM	6
10	31-01-06		Filtros, IBP y SEM	7
	01-02-06	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	8
	02-02-06	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	9
	03-03-06	IBP	Filtros, IBP y SEM	10
20	09-02-06		Filtros, IBP y SEM	11
	10-02-06		SMPS y Contador óptico	12
	13-02-06	Filtros e IBP	SMPS y Contador óptico	13
50	15-02-06		Filtros, IBP y SEM	14
	20-02-06		Filtros e IBP	15
	21-02-06		Filtros	16
100	23-02-06		Filtros e IBP	17
	24-02-06		IBP	18
	27-02-06		Filtros	19
	03-03-06		Filtros	20
	07-03-06		Medida de gases	21

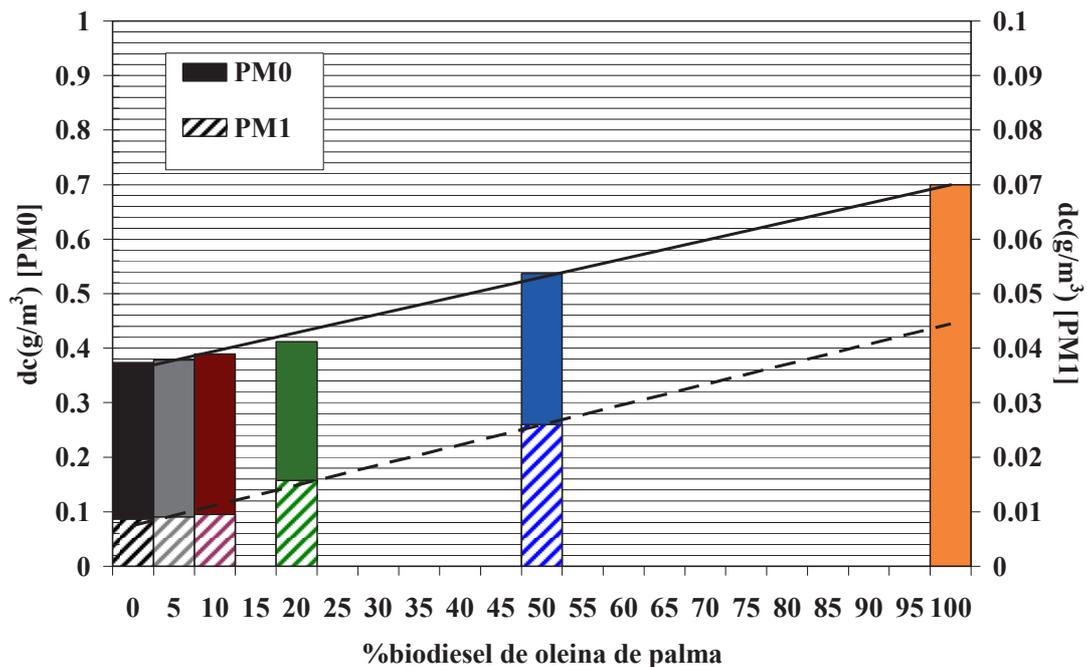
4 RESULTADOS.

4.1 CONCENTRACIÓN MÁSCICA DE PARTÍCULAS.

La concentración máscica de partículas (Cm) fue determinada en los dos puntos de muestreo PM0 (línea de escape) y PM1 (línea de dilución), para las distintas mezclas de gasóleo y biodiesel según se especifica en la matriz de ensayos, Tabla 2.

La concentración en masa de partículas emitidas y medidas en PM0 aumenta con la proporción de biodiesel en la mezcla desde $\sim 0,4 \text{ g/Nm}^3$, para el gasóleo puro (0% de biodiesel) hasta $\sim 0,7 \text{ g/Nm}^3$, para el biodiesel de oleína de palma puro (100% de biodiesel) (), y $\sim 0,6 \text{ g/Nm}^3$, para colza puro (Figura 4).

En el punto PM1 después de la dilución y consiguiente enfriamiento de las emisiones también se aprecia un incremento de la concentración máscica de partículas con la proporción de biodiesel desde $\sim 0,01 \text{ g/Nm}^3$ para el gasóleo puro (0% de biodiesel) hasta $\sim 0,05 \text{ g/Nm}^3$ para el biodiesel puro (100% de biodiesel), (Figura 3 y Figura 4).



NOTA: Los resultados de concentración en PM1 para 100% de biodiesel fueron desestimados.

Figura 3. Concentración másica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de oleína de palma.

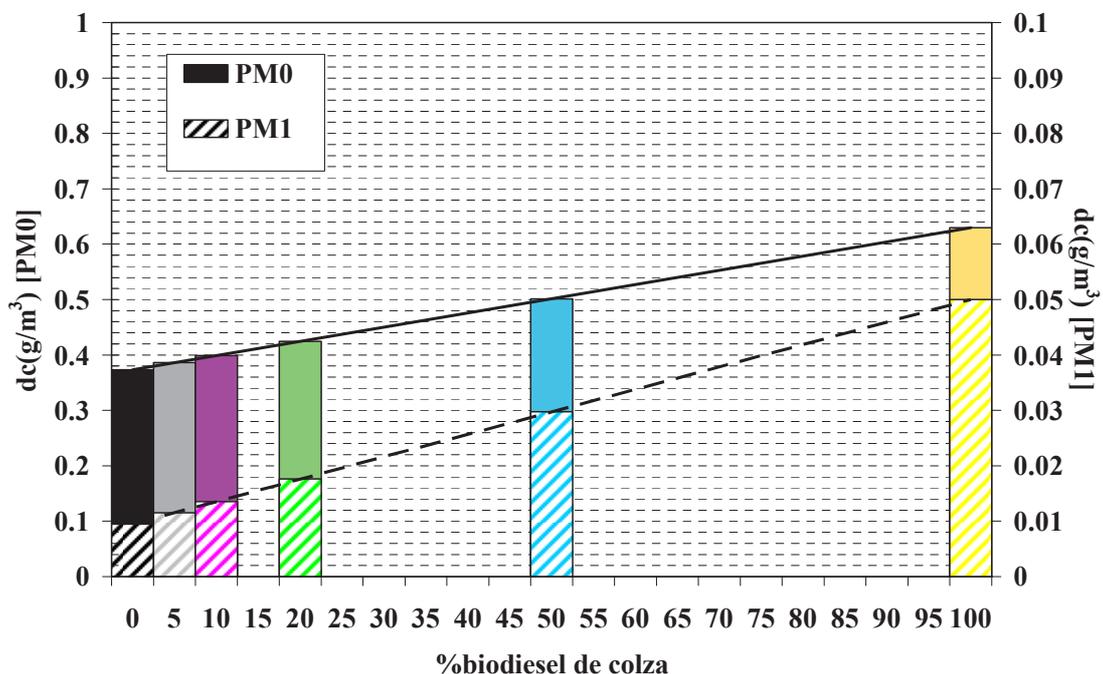


Figura 4. Concentración másica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de colza.

La concentración másica de partículas medida en PM0 aumenta linealmente con la proporción de biodiesel de oleína de palma añadido a la mezcla, resultando un

incremento de la concentración másica con el biodiesel puro del 88 %, o sea casi el doble del gasóleo puro, (Figura 5).

Esto podría deberse a la menor temperatura en la cámara de combustión, debido por una parte al menor poder calorífico del biodiesel <10000 kcal/kg frente a el gasóleo > 10500 kcal/kgal y por otra, al mayor punto de inflamación del biodiesel (aprox. 180 °C) más del doble que el correspondiente al del gasóleo (60-80 °C), lo que favorecería la producción de más inquemados. Adicionalmente, podrían favorecerse la formación de partículas de mayor tamaño consecuencia de la presencia de los compuestos orgánicos de mayor PM (ésteres metílicos de ac. grasos C₁₂-C₂₂) frente a los hidrocarburos del gasóleo (C₁₀-C₂₁).

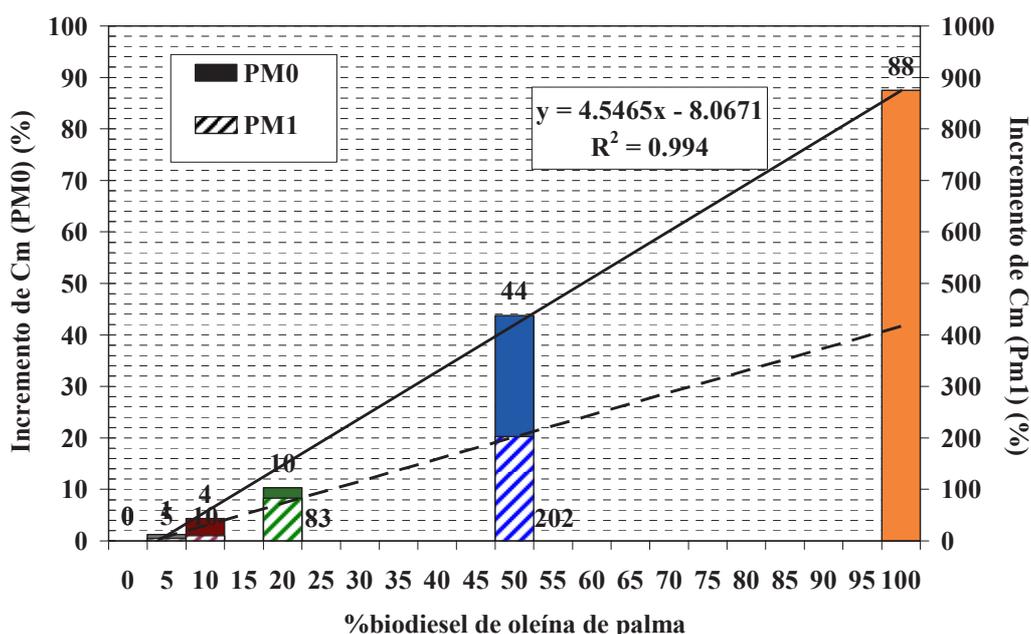


Figura 5. Incremento de la Concentración másica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de oleína de palma.

En PM1 el aumento de Cm con la proporción de biodiesel es todavía más significativo, resultando para el biodiesel puro un incremento próximo a un factor cinco. Es decir, la disminución de temperatura debida a la dilución, favorece la formación de partículas a partir de las emisiones gaseosas del biodiesel, mas que las del gasóleo. Lo que supone que las partículas formadas por condensación y posterior aglomeración corresponden a compuestos de mayor peso molecular que los que podrían liberarse de la combustión del gasóleo.

La concentración másica de partículas medida en PM0 también aumenta linealmente con la proporción de biodiesel de colza añadido a la mezcla, resultando un incremento de la concentración másica con el biodiesel puro del 69 %, por tanto, menos que el observado para la oleína de palma, (Figura 6).

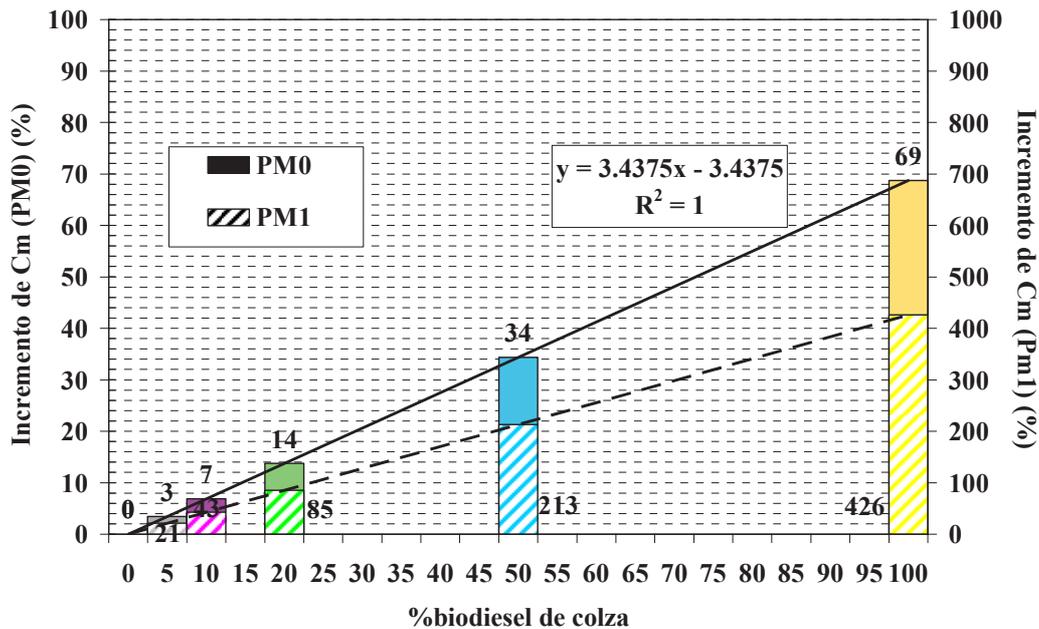


Figura 6. Incremento de la Concentración másica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de colza.

De igual modo que para la oleína de palma en PM0, el aumento de Cm con la proporción de biodiesel de colza es mayor en PM1, aunque menor que en el caso de la oleína de palma, resultando para este caso un incremento de algo más de un factor de cuatro para el biodiesel puro. Probablemente debido a que la oleína de palma presenta habitualmente una concentración de ácidos grasos insaturados (C16:0, palmítico y C18:0, esteárico) mayor que la correspondiente al aceite de colza, que a su vez es más rico en poliinsaturados (C18:1, oleico, C18:2, linoleico y C18:3 linolenico).

Por tanto, se supone que las partículas formadas por condensación y posterior aglomeración corresponden a compuestos de mayor peso molecular que los que podrían liberarse de la combustión del gasóleo, pero estos compuestos estarían en menor cantidad en las emisiones del biodiesel de colza que en las de oleína de palma.

4.2 CONCENTRACIÓN NUMÉRICA.

La concentración numérica Cn, fue medida con el equipo SMPS en el punto PM1, después de diluir y corresponde al intervalo de tamaño de partícula 0,016- 0,615 μm , de diámetro de movilidad eléctrica, dp(me), intervalo que se corresponde con la moda de acumulación de la distribución de tamaños trimodal típica de las emisiones diesel, [iii].

La concentración numérica en ese intervalo, aumenta ligeramente con la proporción de biodiesel, desde 1×10^7 part./cm³ para el gasóleo puro, alcanzando un máximo en mezclas con una proporción de biodiesel entre 20 y 50% de biodiesel. Y para mezclas todavía más ricas en biodiesel, la concentración de partículas disminuye incluso por debajo de la del gasóleo, como ocurre para el biodiesel puro de oleína de palma.

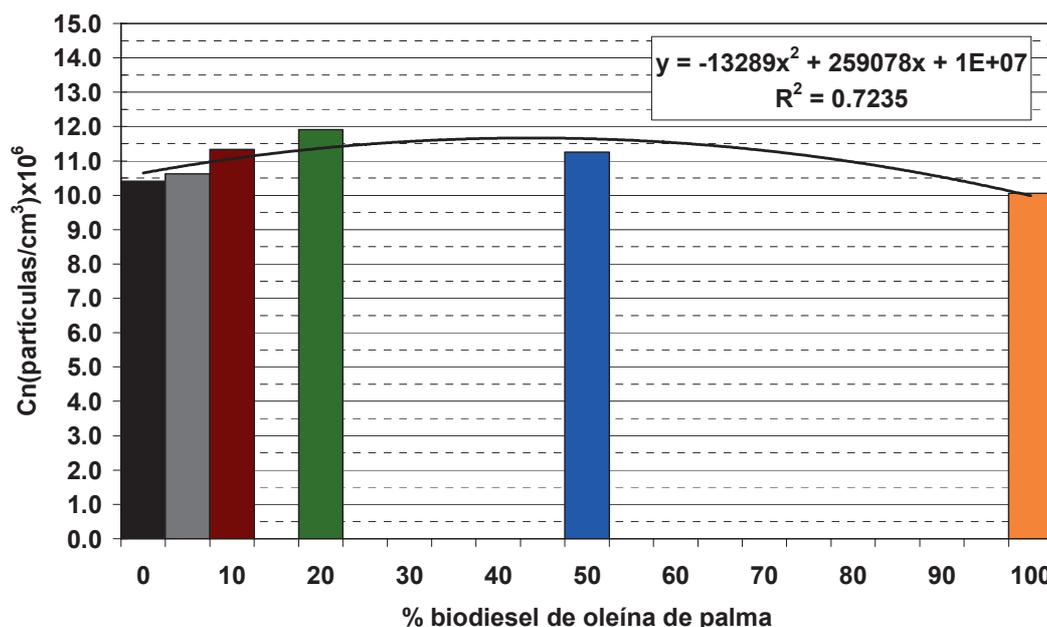


Figura 7. Concentración numérica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de oleína de palma.

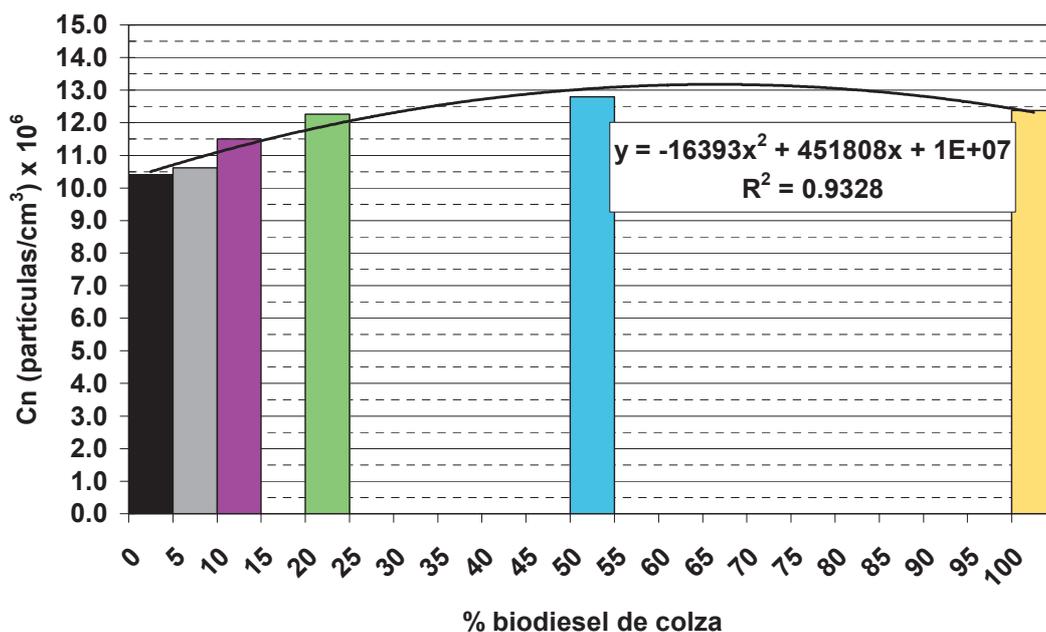


Figura 8. Concentración numérica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de colza.

El incremento de Cn con el aumento de biodiesel en la mezcla combustible es similar al que se produce en la Cm, hasta una proporción pequeña (del 20 %). Sin embargo, al seguir aumentando la proporción de biodiesel en la mezcla, la concentración numérica de partículas no se incrementa linealmente como ocurre con la Cm. Es decir, el incremento de Cm en las emisiones supone un crecimiento exclusivo de la moda de acumulación ($0,016 \mu\text{m} \leq dp(me) \leq 0,615 \mu\text{m}$), cuando las cantidades de biodiesel añadidas a la mezcla son bajas. Para proporciones mayores, el numero de partículas de

este tamaño se reduce, por lo que el aumento de C_m , debe ser una consecuencia de la mayor aportación másica de la moda de gruesos $dp(m_e) > 0,615$.

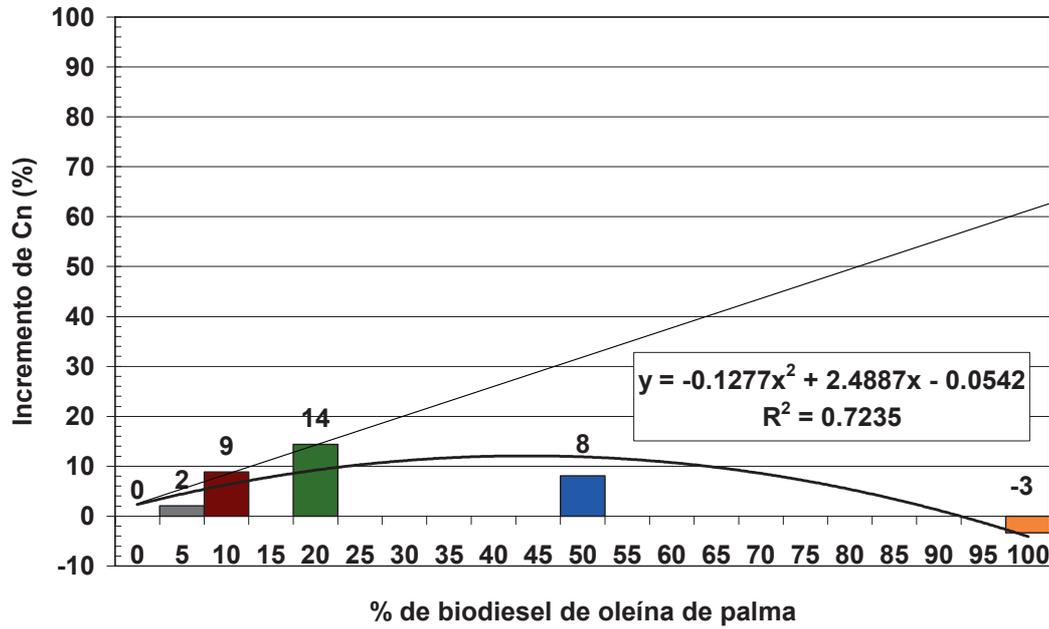


Figura 9. Incremento de la Concentración numérica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de oleína.

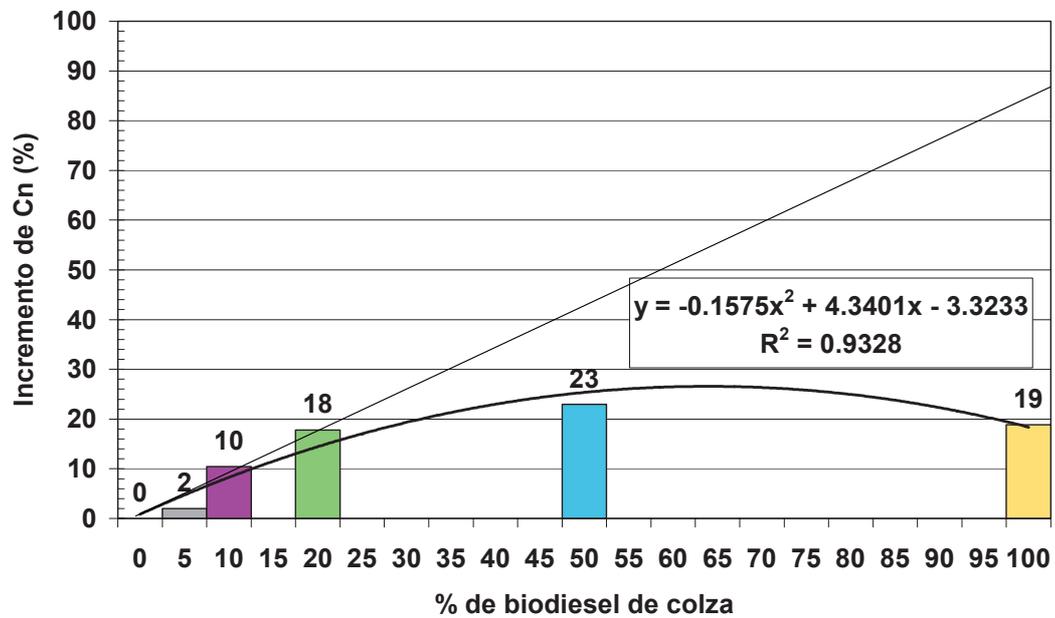


Figura 10. Incremento de la Concentración numérica de partículas v.s. de la proporción de mezcla de biodiesel de colza.

4.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO AERODINÁMICO.

La distribución de tamaño aerodinámico se midió en PM₀ y en PM₁, mediante un Impactador de Baja Presión (IBP), de once etapas, definidas en función de los diámetros aerodinámicos, $dp(a)$ de corte, para las condiciones de muestreo: 11,40- 5,78- 2,93- 1,49- 0,75- 0,38- 0,19- 0,10- 0,05- 0,03 μm . Lo que implica, que la medida abarca, al menos parcialmente, a las tres modas típicas de tamaño: moda de aglomeración, de acumulación y de gruesos.[iii].

Se han realizado medidas para cada una de las mezclas probadas: 0, 5, 10, 20, 50 y 100 % de biodiesel de oleína de palma y de aceite de colza, estableciéndose una correspondencia aproximada de las diferentes modas en función del $dp(a)$. De forma que, la moda de nucleación se identifica con las partículas de $dp(a) < 0,05 \mu\text{m}$; la de acumulación esta comprendida en el intervalo: $0,05 \mu\text{m} < dp(a) < 3 \mu\text{m}$ y la de gruesos se refiere a las de tamaño $dp(a) > 3 \mu\text{m}$.

En la Figura 11, se han representado las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a las emisiones de la combustión en PM₀, de dos mezclas de gasóleo y biodiesel de oleína de palma en proporciones consecutivas, según la matriz de ensayos, de forma que se pueda analizar la evolución y contribución del biodiesel a la presencia de partículas.

Se observa una moda muy significativa correspondiente a la moda de acumulación tanto mayor cuanto mayor es la proporción de biodiesel de oleína de palma hasta una mezcla del 10% de biodiesel. Para mayor proporción de biodiesel, la moda de acumulación va disminuyendo, presentándose distribuciones de tamaño similares para 20 y 50 % y mucho menores que las anteriores para biodiesel puro, [iv].

Adicionalmente a la evolución de la moda de acumulación, es posible observar la presencia de partículas de tamaño superior a la micra, que llegan a ser muy significativas para biodiesel puro.

Por otra parte, las partículas de algunos nanómetros que se aprecian en las emisiones de gasóleo disminuyen en las emisiones de biodiesel de oleína de palma.

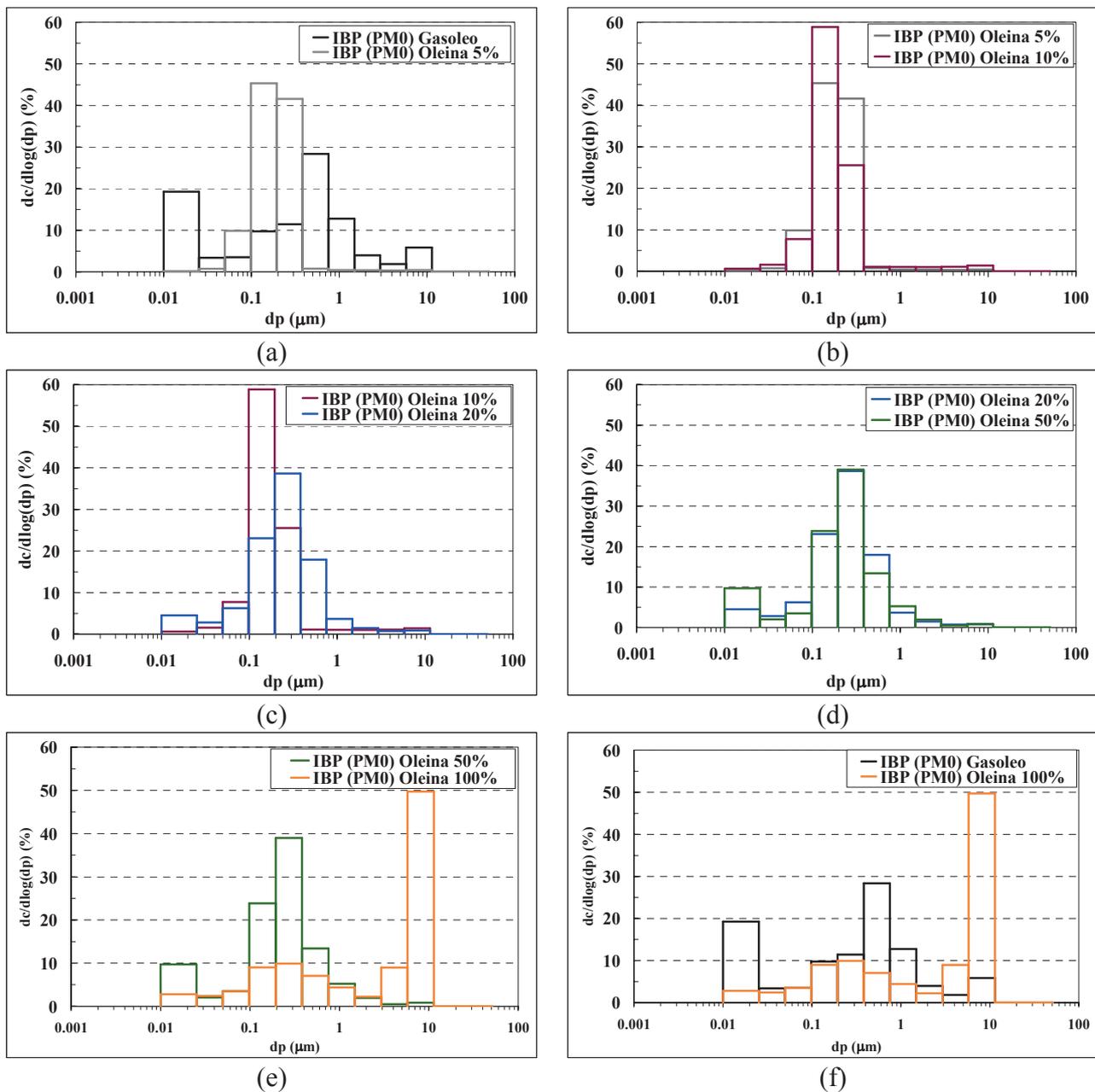


Figura 11. Distribución de tamaño aerodinámico en PM0, para biodiesel de oleína de palma.

La representación de todas las distribuciones de tamaño de masa acumulada nos permite observar de forma clara las afirmaciones anteriores. El dp_{50} (diámetro para el que la mitad de la masa corresponde a partículas de tamaño menor que el y la otra mitad para las que son mayores que el mismo), presenta comportamientos diferentes para las proporciones bajas de biodiesel en la mezcla, respecto a las del biodiesel puro. En las primeras, $dp_{50} = 0,1-0,3 \mu\text{m}$, menor que el correspondiente al gasóleo ($dp_{50} \approx 0,4 \mu\text{m}$), mientras que para el biodiesel puro $dp_{50} = 4 - 5 \mu\text{m}$, es mayor. Esto implica que el biodiesel puro de oleína de palma emite, desde el momento inicial, partículas de mayor tamaño que el gasóleo.

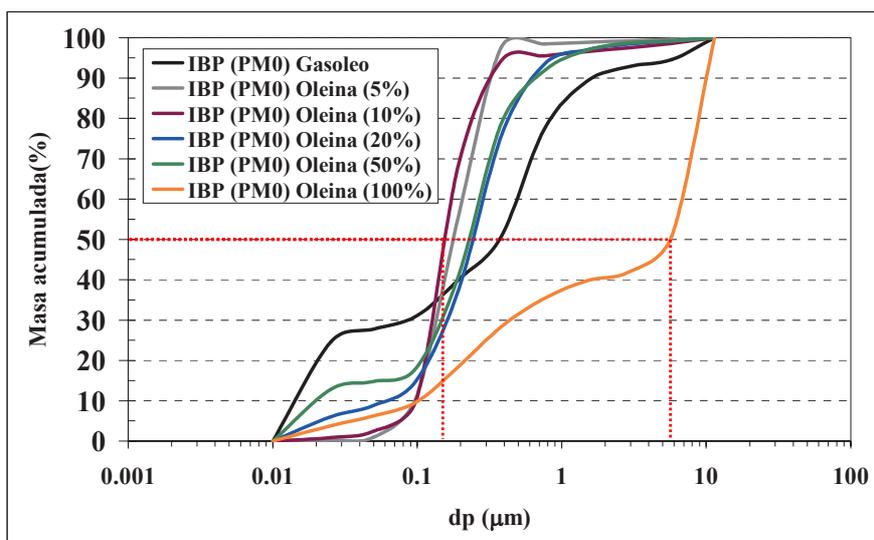


Figura 12. Distribución de tamaño aerodinámico acumulada, en PM0, para biodiesel de oleína de palma.

En la Figura 13, se han representado las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a las emisiones de combustión en PM1, de dos mezclas de proporciones consecutivas, según la matriz de ensayo, al igual que para PM0.

Para pequeñas proporciones de biodiesel de oleína de palma (5%, 10% y 50%), excepto para el 20% probablemente debido a un error en la muestra, se observa un aumento de la moda de acumulación (dp entre 0,1 y 0,6 μm) siempre menor que la observada en PM0 y por tanto la distribución en este punto es mas dispersa que en PM0. La utilización de biodiesel puro de oleína de palma produce un aumento significativo de las partículas de tamaño superior a la micra respecto al gasóleo puro.

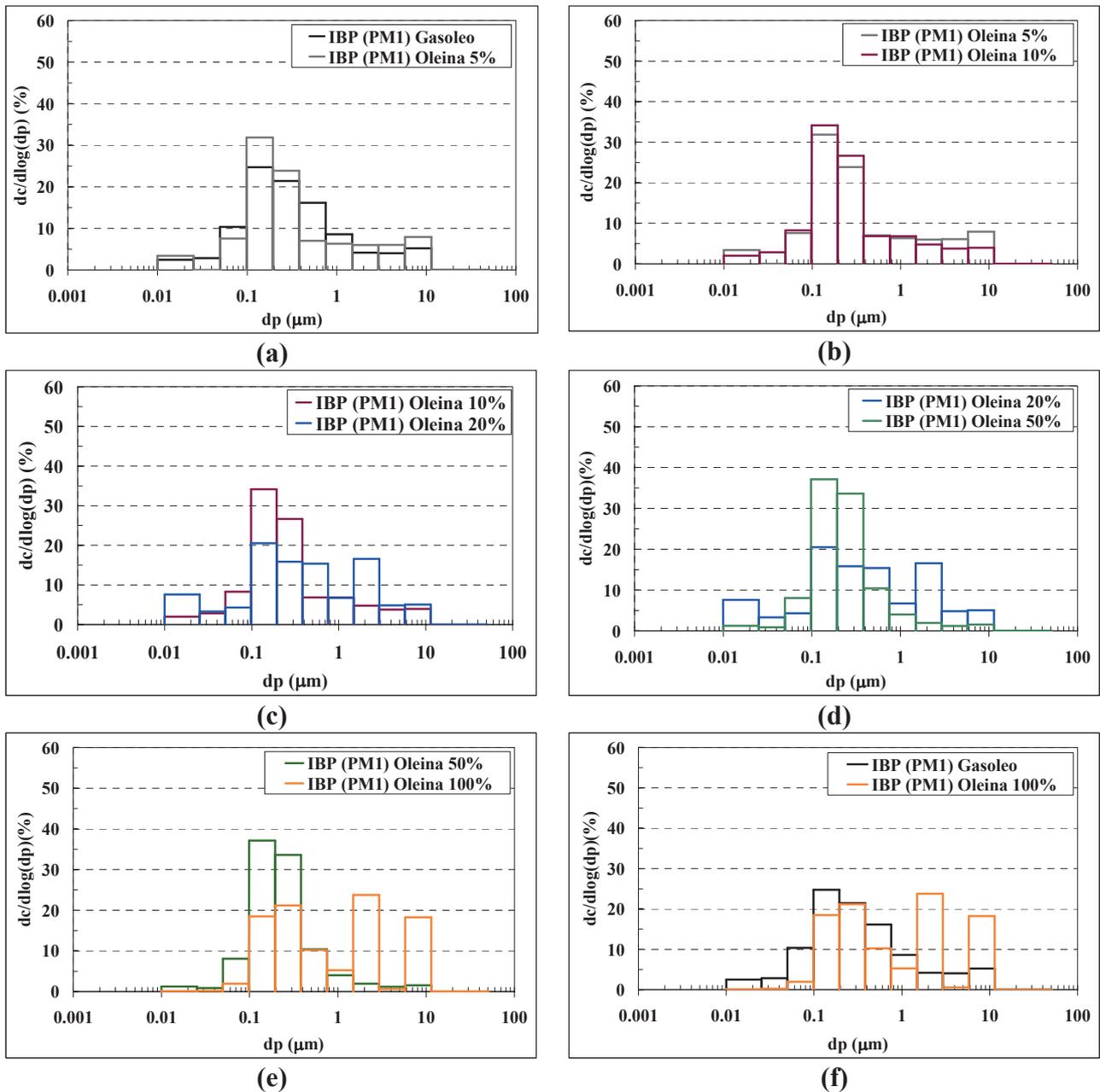


Figura 13. Distribución de tamaño aerodinámico en PM1, para biodiesel de oleína de palma.

La representación de todas las distribuciones de tamaño de masa acumulada nos permite observar que el dp_{50} para el biodiesel puro es menor que el correspondiente al punto PM0, debido a las pérdidas por deposición en el conducto de dilución de las partículas superiores a la micra. A pesar de ello, es posible apreciar el aumento del dp_{50} con la proporción de biodiesel en PM1, desde $\approx 0,15 \mu\text{m}$, para el gasóleo puro, hasta $\approx 0,65 \mu\text{m}$, para el biodiesel puro. Esto implica que el biodiesel puro de oleína de palma emite, desde el momento inicial, partículas de mayor tamaño que el gasóleo.

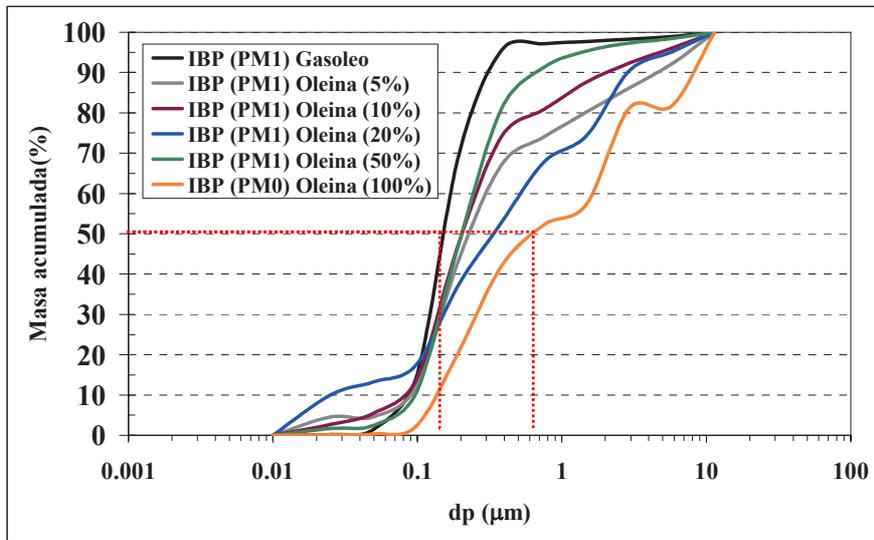


Figura 14. Distribución de tamaño aerodinámico acumulada, en PM1, para biodiésel de oleína de palma.

En la Figura 15, se han representado las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a las emisiones de la combustión en PM0, de dos mezclas de gasóleo y biodiésel de colza en proporciones consecutivas, según la matriz de ensayos.

A diferencia del caso de la oleína de palma, se observan dos modas significativas. La de acumulación ($dp > 0,1 \mu\text{m}$) disminuye con la proporción de biodiésel de colza hasta una mezcla de $\approx 20\%$ de biodiésel, aumentando para mayores proporciones de biodiésel.

La segunda moda observada, la de núcleos, de tamaño menor que la anterior ($dp < 0,1 \mu\text{m}$) presenta un comportamiento contrario, aumentando hasta una mezcla de $\approx 20\%$ de biodiésel y disminuyendo cuando las proporciones son mayores hasta desaparecer casi por completo para el biodiésel puro.

El biodiésel de colza puro incrementa la concentración de partículas desde $0,1$ a $0,4 \mu\text{m}$, respecta a las medidas para gasóleo puro, mientras que disminuyen las del resto de tamaños, tanto las superiores a la micra como las inferiores a $0,1 \mu\text{m}$.

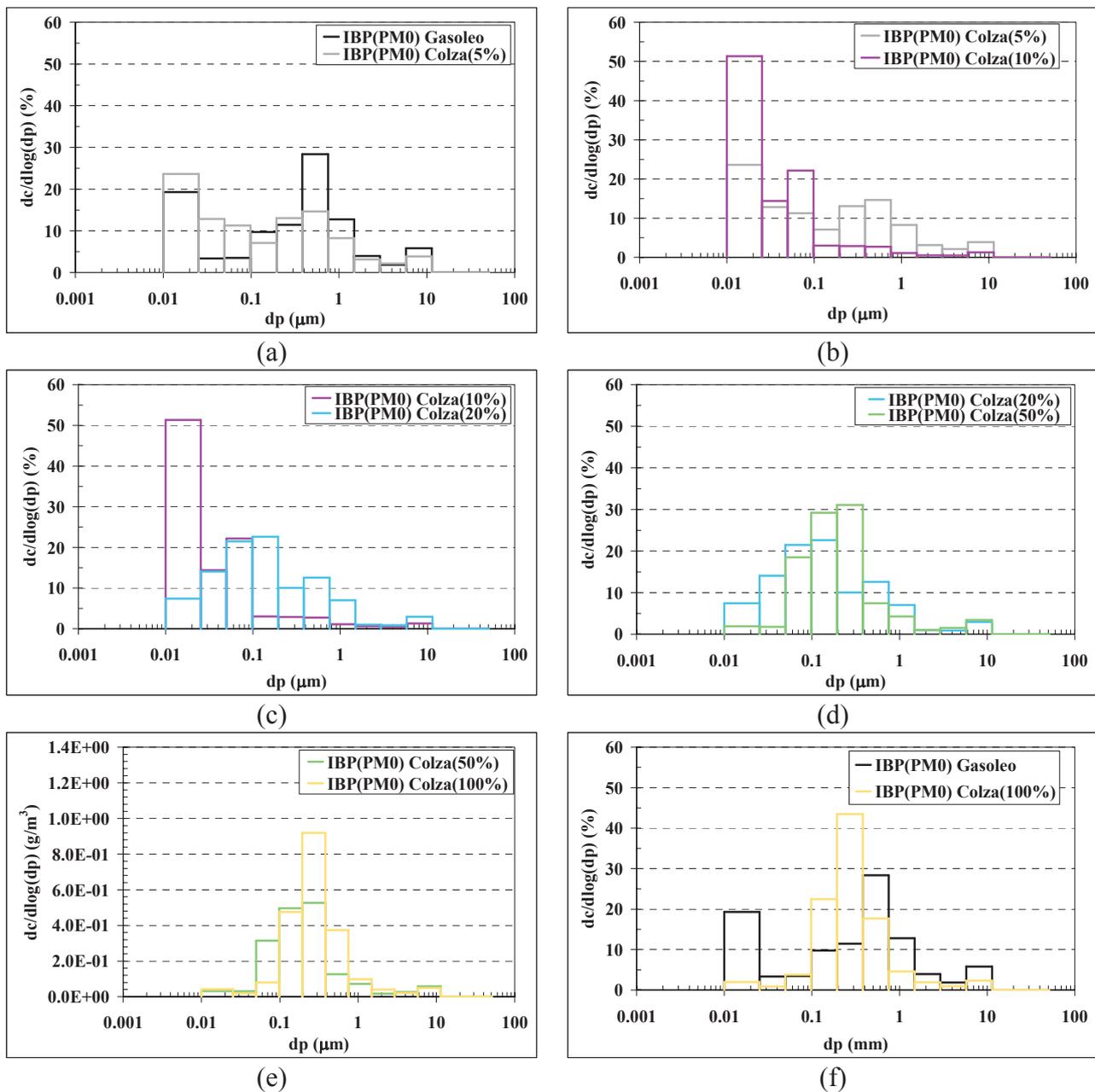


Figura 15. Distribución de tamaño aerodinámico en PM0, para biodiesel de colza.

La representación de todas las distribuciones de tamaño de masa acumulada nos permite observar que el dp_{50} es menor que el correspondiente al gasóleo ($dp_{50} \approx 0,4 \mu\text{m}$), aunque aumenta con la proporción de biodiesel. Esto implica que el biodiesel puro de colza emite, desde el momento inicial, partículas de menor tamaño que el gasóleo aunque para biodiesel puro dp_{50} es sólo ligeramente menor que el del gasóleo.

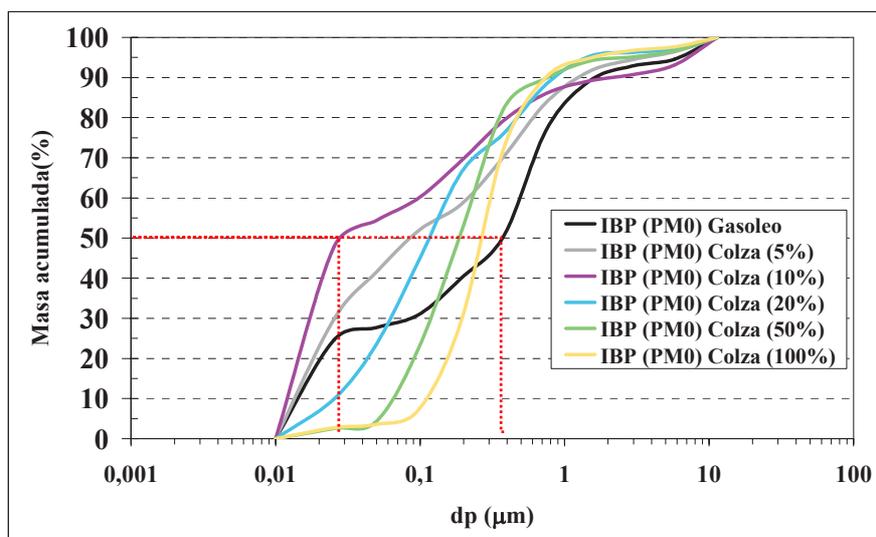
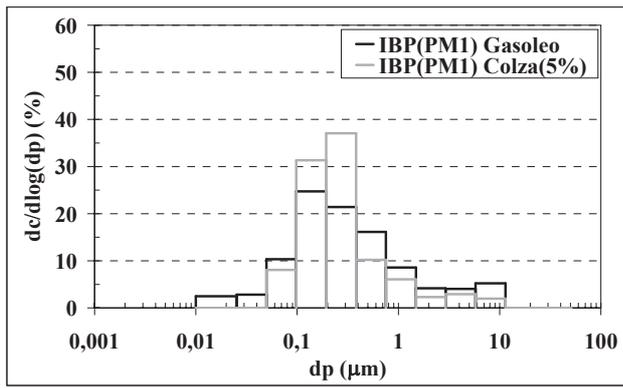


Figura 16. Distribución de tamaño aerodinámico acumulada, en PM0, para biodiesel de colza.

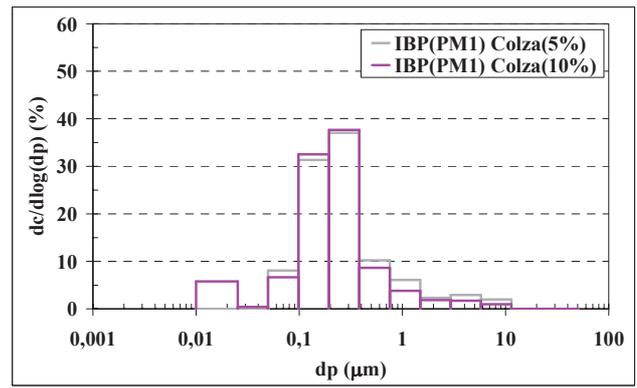
En la Figura 17, se han representado las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a las emisiones de combustión en PM1, de dos mezclas de proporciones consecutivas, según la matriz de ensayo, al igual que para PM0.

Para pequeñas proporciones de biodiesel de oleína de palma (5%, 10% y 20%), se observa un aumento de la moda de acumulación (dp entre 0,1 y 0,6 μm) siempre menor que la observada en PM0 y por tanto la distribución en este punto es mas dispersa que en PM0. Para proporciones de biodiesel de 50 y 100 % se observa una disminución de la moda. La utilización de biodiesel puro de colza produce un ligero aumento de las partículas de tamaño superior a la micra y de las de 0.01 μm respecto al gasóleo puro.

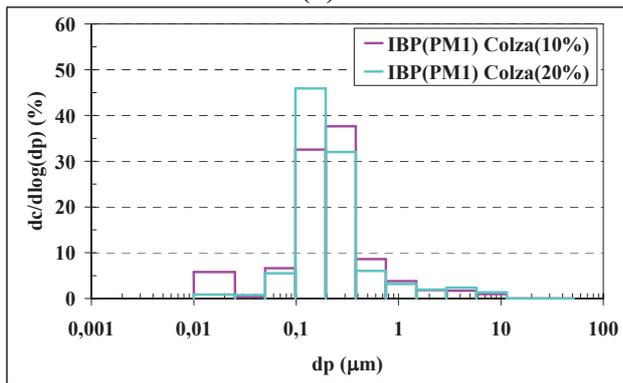
La representación de todas las distribuciones de tamaño de masa acumulada nos permite observar que el dp_{50} para el biodiesel puro es similar al correspondiente al punto PM0, debido a la disminución de partículas superiores a la micra respecto a las del biodiesel de oleína de palma y por tanto, menor deposición en el conducto de dilución de las partículas superiores a la micra. El incremento en la proporción de biodiesel de colza no cambia significativamente dp_{50} en PM1.



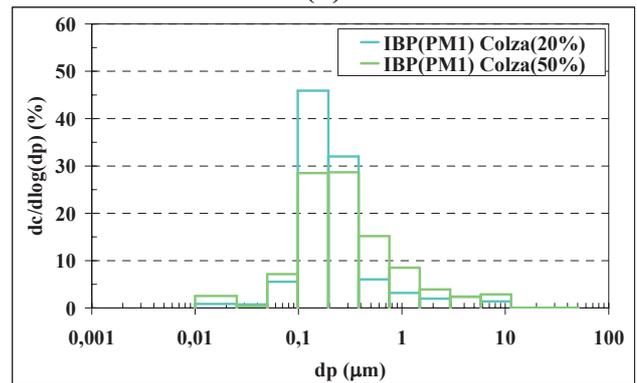
(a)



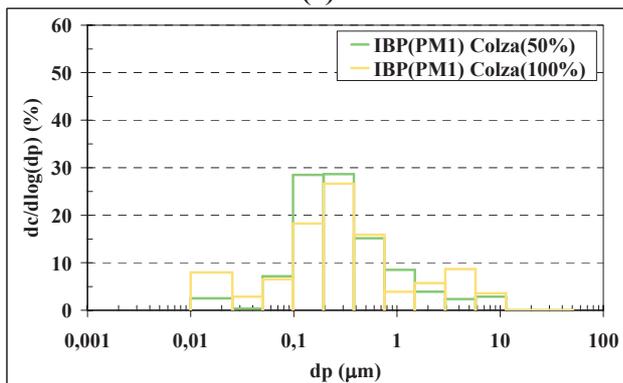
(b)



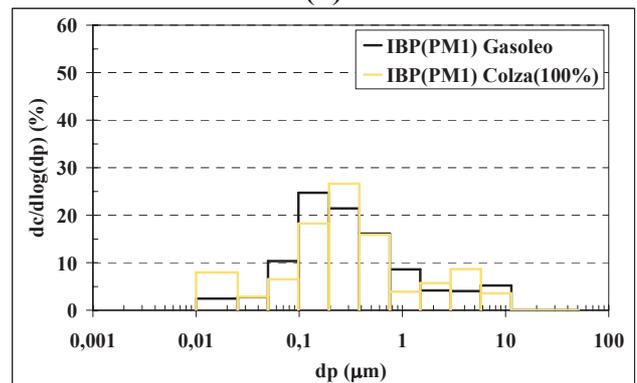
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 17. Distribución de tamaño aerodinámico en PM1, para biodiesel de colza.

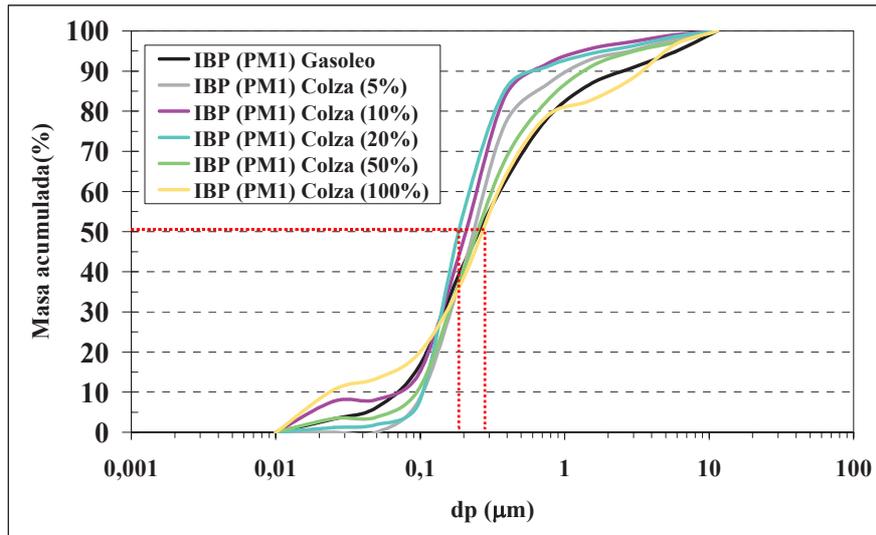


Figura 18. Distribución de tamaño aerodinámico acumulada, en PM0, para biodiesel de colza.

4.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE MOVILIDAD ELÉCTRICA.

La distribución de tamaño de movilidad eléctrica se midió con el SMPS, en el punto PM1 después de la dilución, y el intervalo de medida comprende desde 0,016 hasta 0,615 μm . Lo que implica que exclusivamente comprende a la moda de acumulación. Se han realizado medidas para cada una de las mezclas motivo del trabajo: 0, 5, 10, 20, 50 y 100 % de biodiesel para los dos tipos de biodiesel.

En la Figura 19, se han representado las distribuciones numéricas de tamaño de movilidad eléctrica, correspondiente a las partículas de emisión de la combustión en PM1, de las mezclas de gasóleo y biodiesel de oleína de palma en proporciones consecutivas, según la matriz de ensayos.

Se observa una única moda, alrededor de 0,1 μm , que por el intervalo de tamaño en el que se extiende, se identifica de forma completa con la moda de acumulación, tanto mayor cuanto mayor es la proporción de biodiesel de oleína de palma hasta una mezcla del 20% de biodiesel. Para proporciones de biodiesel mayores, la moda va disminuyendo, presentándose distribuciones de tamaño similares para 20 y 50 % y mucho menores que las anteriores para biodiesel puro.

Se puede apreciar que la moda es de menor tamaño para el biodiesel puro respecto a la del gasóleo puro.

La presencia de biodiesel produce dos efectos respecto al tamaño de partículas. Por una parte, incrementa la concentración numérica de partículas inferiores a 0,1 μm y por otra, disminuye la de las partículas superiores a este tamaño.

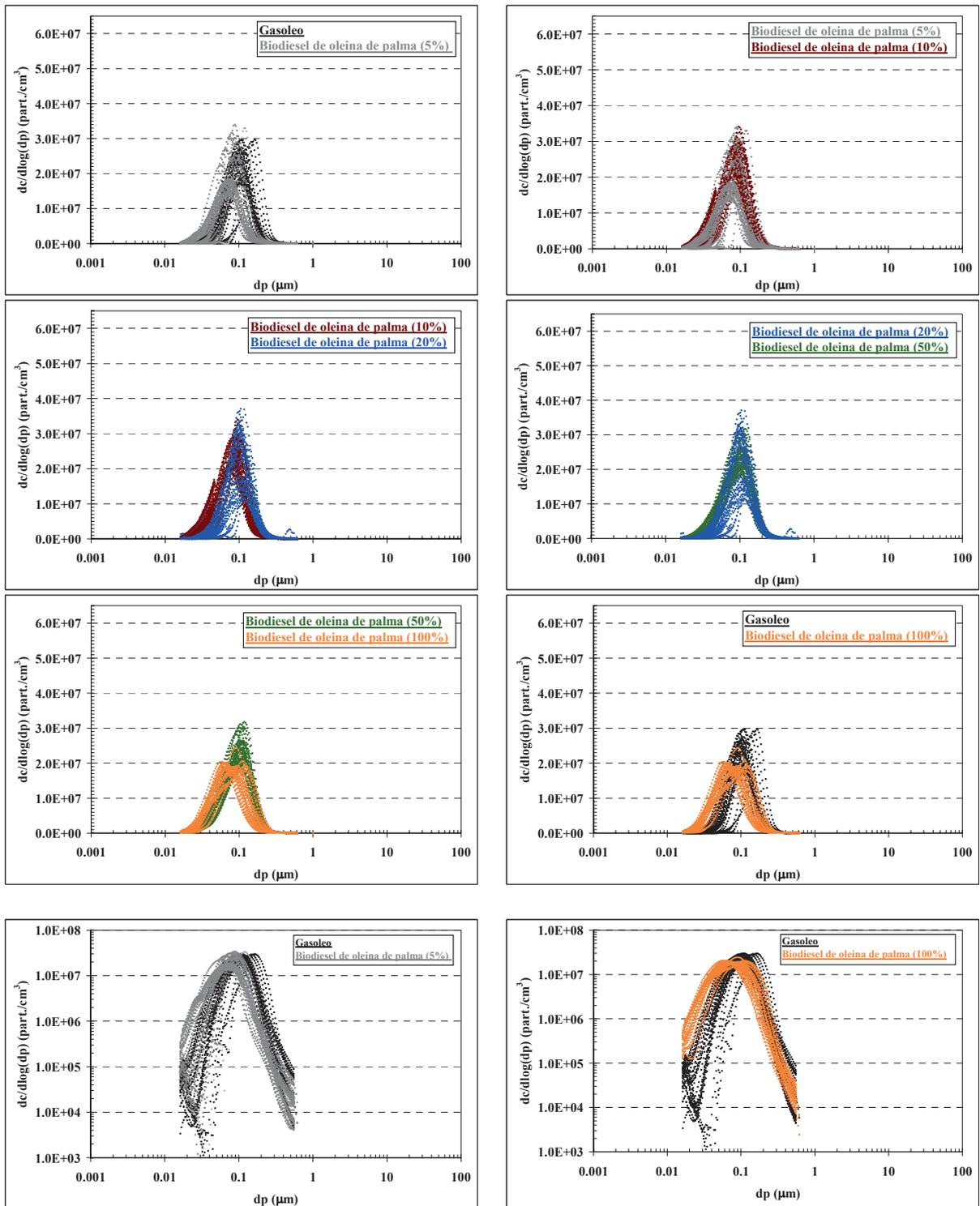


Figura 19. Distribución de tamaño de movilidad eléctrica en PM1, para biodiesel de oleína de palma.

Representando los parámetros estadísticos de la distribución de tamaños, Figura 20, se observa que la presencia de biodiesel en la mezcla de combustible supone que el diámetro mediano y el medio de la distribución de tamaños de movilidad de las partículas de emisión tienden a ser menores que para el gasóleo, y en cambio, la

desviación geométrica estándar GSD es mayor. La tendencia es más acentuada cuanto mayor es la proporción de biodiesel.

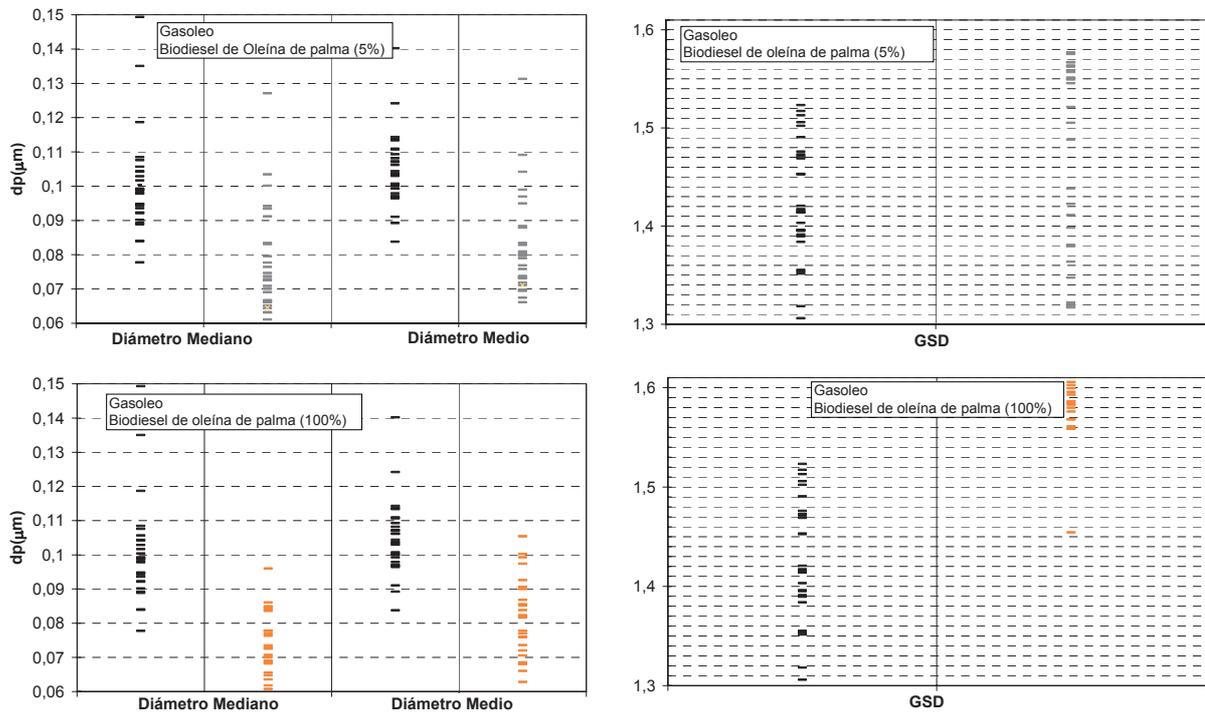


Figura 20. Parámetros estadísticos de la distribución de tamaño de movilidad eléctrica en PM1, para biodiesel de oleína de palma.

Las observaciones anteriores se traducen en afirmar que el tamaño de las partículas de emisión es de mayor tamaño para el gasóleo que para el biodiesel puro en el intervalo de tamaño considerado, aunque la distribución de tamaño es más monodispersa para el gasoleo.

En la Figura 21, se han representado las distribuciones numéricas de tamaño de movilidad eléctrica, correspondiente a las partículas de emisión de la combustión en PM1, de las mezclas de gasóleo y biodiesel de aceite de colza en proporciones consecutivas, según la matriz de ensayos.

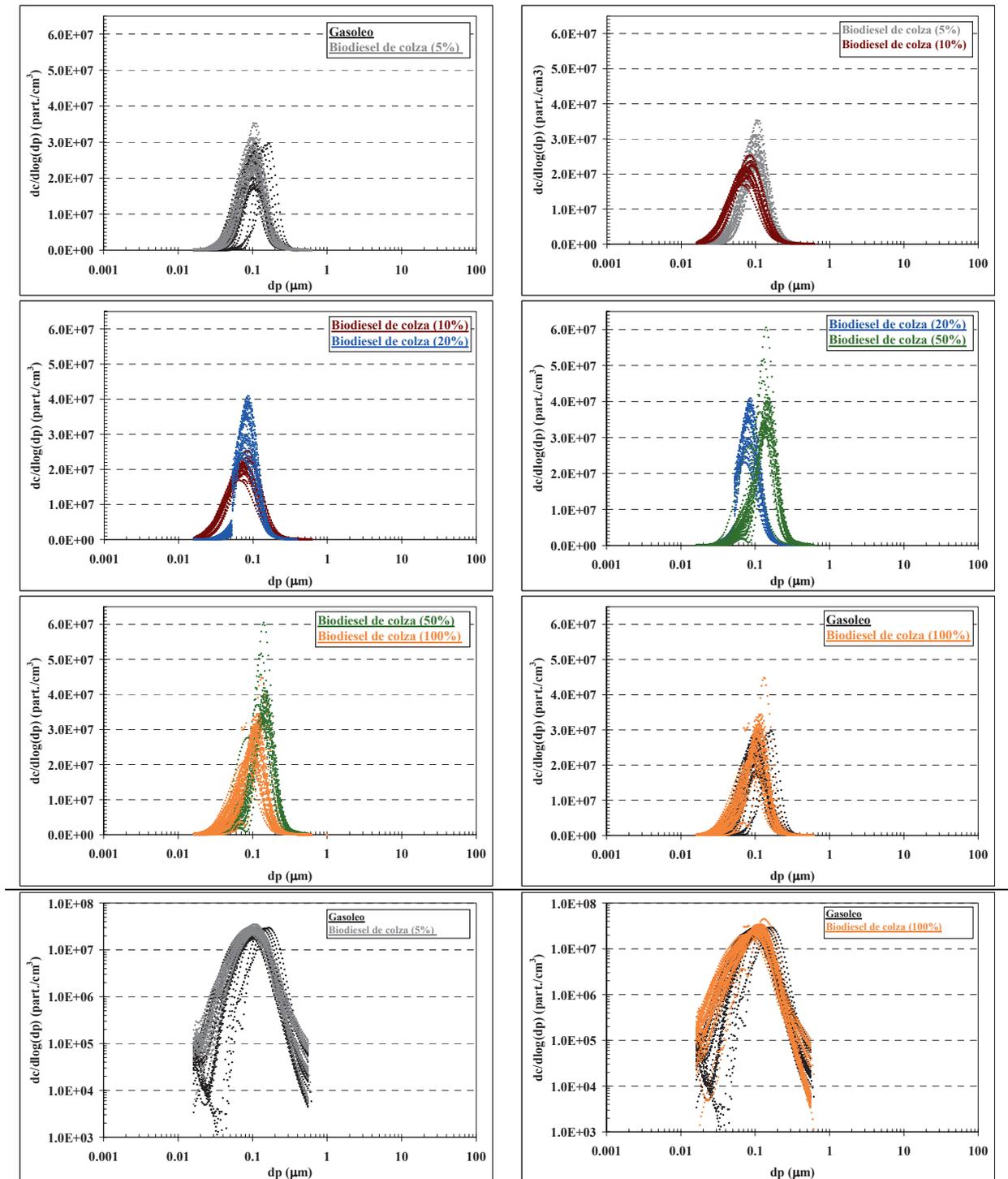


Figura 21. Distribución de tamaño de movilidad eléctrica en PM1, para biodiesel de colza.

Se observa, al igual que antes, una única moda, alrededor de 0,1 μm , que por el intervalo de tamaño en el que se extiende, se identifica de forma completa con la moda de acumulación. El efecto que se apreciaba para el biodiesel de oleína de palma es difícilmente diferenciable para el biodiesel de colza y solo cuando se comparan los resultados correspondientes al gasóleo y biodiesel puros parece apreciarse una mayor

presencia de partículas de menor tamaño que $0,1 \mu\text{m}$ cuando se utiliza biodiesel. Aunque por encima de este tamaño, no es apreciable ningún efecto significativo. Cuando se representan los parámetros estadísticos de la distribución de tamaños, es posible observar como la presencia de biodiesel en la mezcla de combustible supone un ligero cambio en el diámetro mediano y el medio de la distribución de tamaños de movilidad de las partículas de emisión hacia menores valores que para el gasóleo, y en cambio, la desviación geométrica estándar GSD es ligeramente mayor. La tendencia es más apreciable al considerar los datos del biodiesel puro (100%), Figura 22.

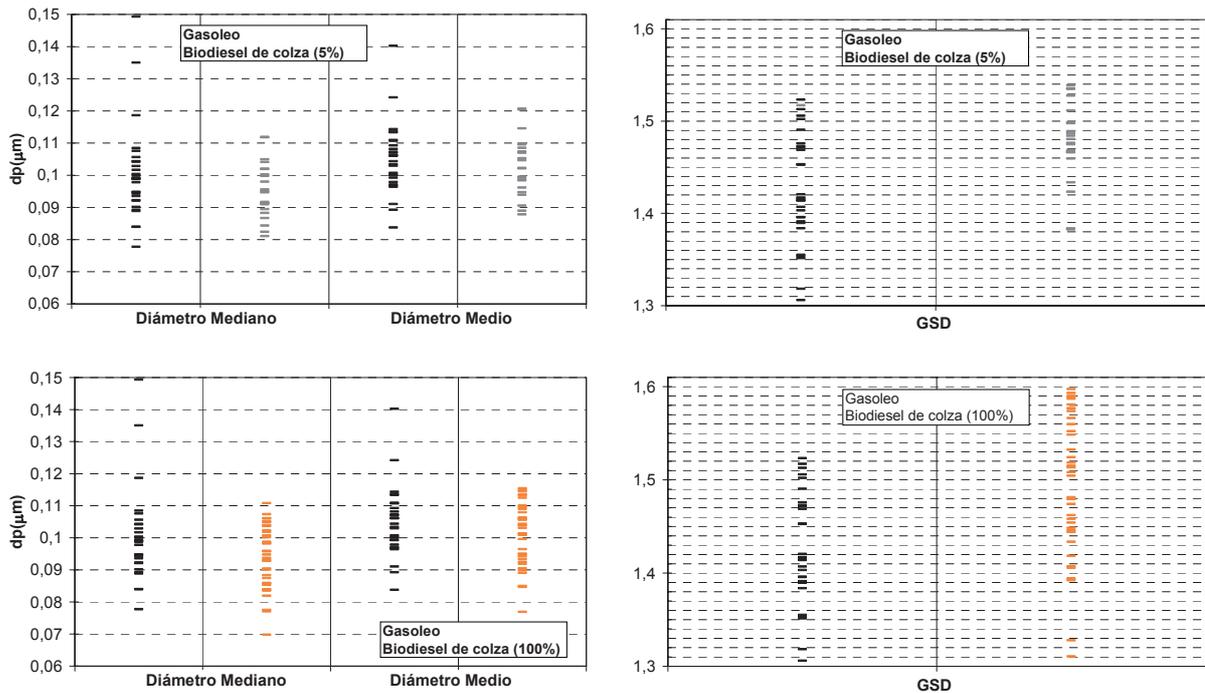


Figura 22. Parámetros estadísticos de la distribución de tamaño de movilidad eléctrica en PM1, para biodiesel de colza.

La presencia de biodiesel produce dos efectos respecto a la distribución de tamaño ponderada al número de partículas, en la moda de acumulación. Por una parte, incrementa la concentración numérica de partículas de tamaño $0,016 - 0,1 \mu\text{m}$ y por otra, disminuye las correspondientes al intervalo $0,1-0,615 \mu\text{m}$. Lo que corrobora la formación de partículas por adsorción y condensación sobre los núcleos existentes, aumentando las partículas mas pequeñas de la moda de acumulación, perdiéndose por aglomeración las de mayor tamaño.

4.5 MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS ELEMENTAL.

Los substratos del impactador de baja presión son analizados en un microscopio electrónico de barrido dotado de sonda, EPXMA (Electron Probe X-Ray Micro Analysis). La microscopía electrónica de barrido (SEM) visualiza las partículas detectadas con los otros equipos, mientras que el microanálisis de rayos X característicos permite obtener espectros de la composición de elementos químicos.

Los análisis previos de las microfotografías obtenidas de cada una de las etapas del impactador, permiten observar que todas las partículas incluso las más pequeñas, detectadas en la primera y segunda etapa de impactación, tienen forma irregular, por consiguiente los núcleos primarios presumiblemente de forma esférica tendrían un diámetro aerodinámico por debajo de 10 nm. En las siguientes etapas de impactación se observan partículas amorfas pero redondeadas, lo que induce a pensar que su formación o crecimiento tiene lugar a partir de materiales condensados en capas. Para las emisiones de biodiesel ni en las primeras etapas ni en las últimas del IBP, es posible visualizar cantidades significativas de partículas.

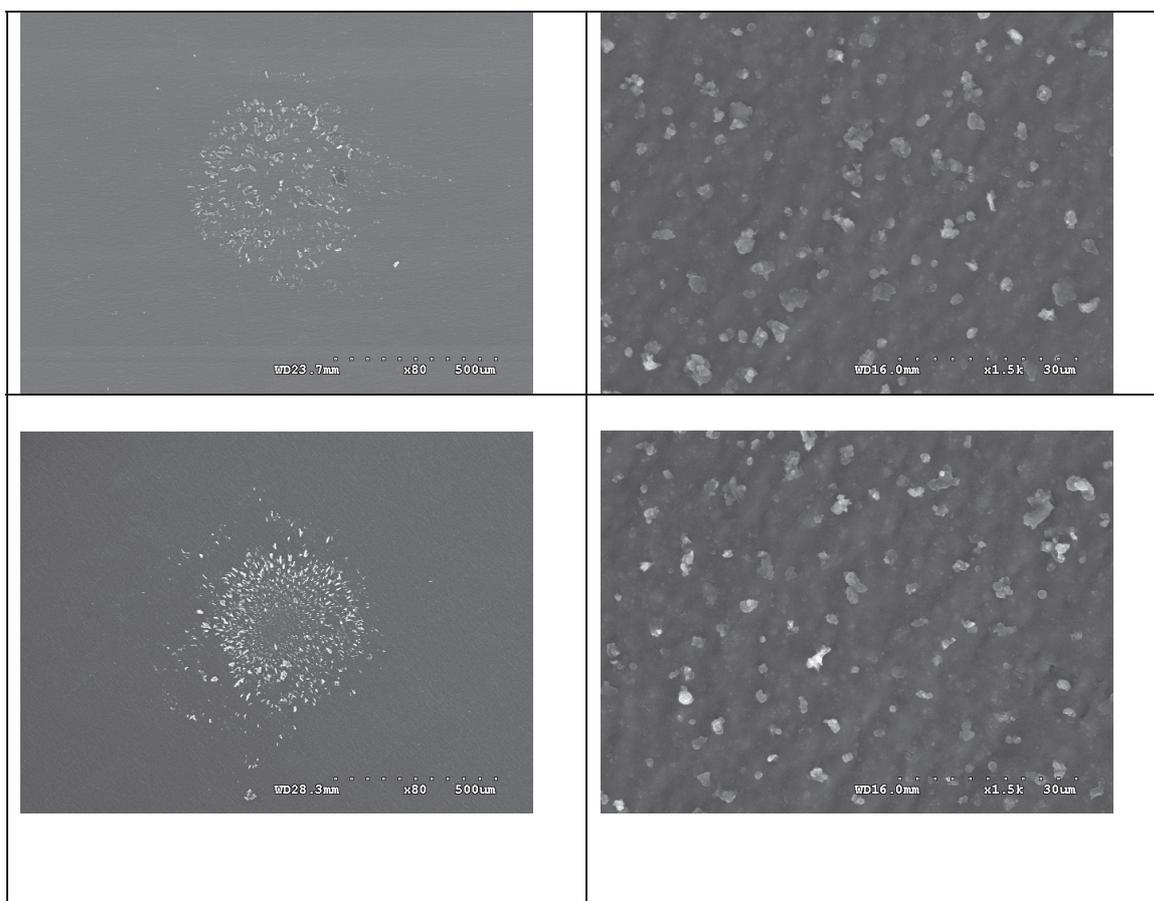


Figura 23. Macrofotografías obtenidas en etapas del impactador de baja presión en muestras de biodiesel de oleína de palma y de colza.

El análisis químico elemental nos revela que en las partículas de emisión cabe distinguir como mayoritarios los siguientes elementos C, Si, S, Cl y O y elementos metálicos como K, Ca, Na; Mg, Fe y Cu. Para cualquiera de los combustibles empleados se observa que la

proporción de carbono en las partículas disminuye con su tamaño, mientras que la del silicio tiende a aumentar. A pesar de la baja cantidad de azufre en el gasóleo <50 ppm, se identifica en las partículas, incluso cuando se emplea biodiesel puro, probablemente procedente del aceite lubricante. El cloro está presente en las partículas de emisión de biodiesel. Los metales alcalinos y alcalinotérreos aumentan su presencia con el tamaño de partícula y especialmente el Mg para los dos tipos de biodiesel empleados. Los otros metales detectados, Fe y Cu, resultan ser ligeramente inferiores para el biodiesel, respecto al gasóleo.

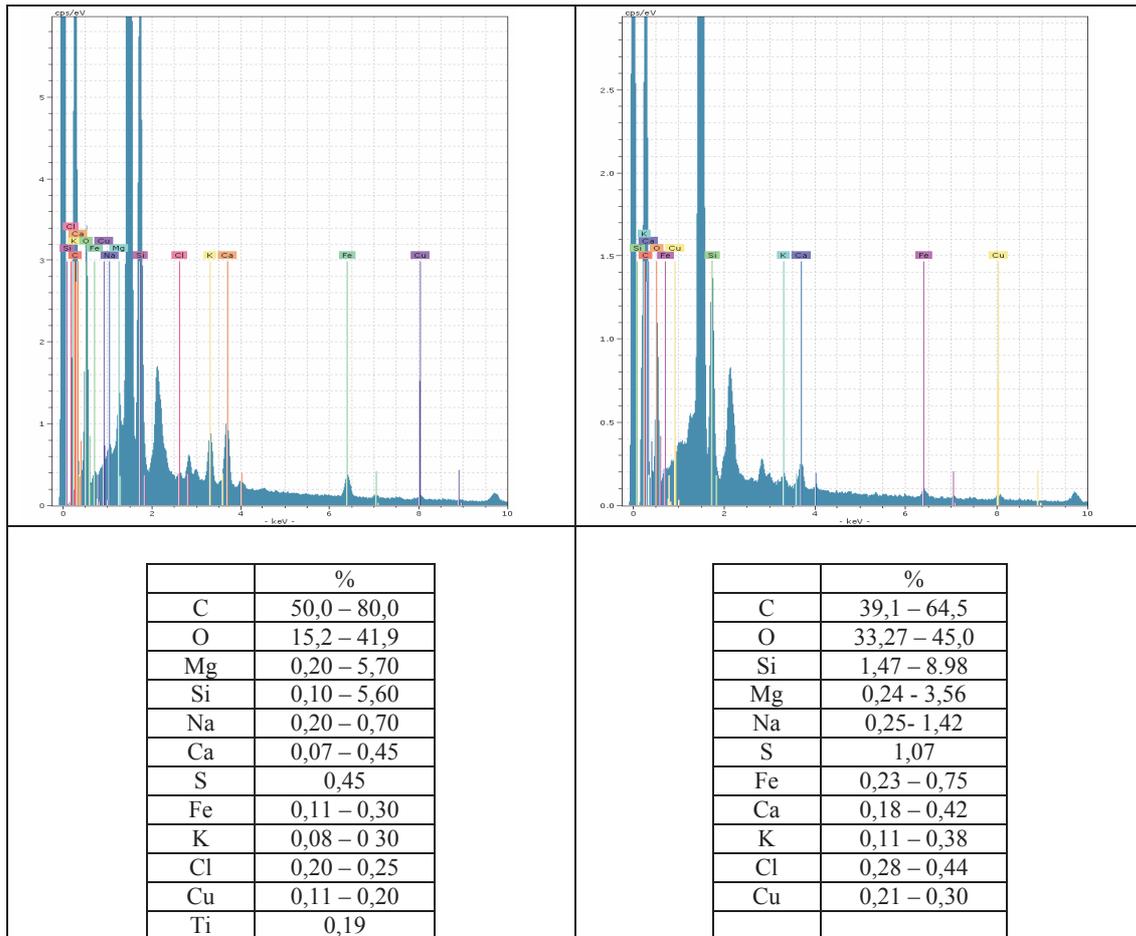


Figura 24. Espectro y análisis químico elemental de biodiesel de oleína de palma y de colza.

La presencia de cloro en las partículas induce a pensar en la existencia de compuestos orgánicos clorados, que podrían ser origen, debido a la presencia de metales que actúen como catalizador, de compuestos orgánicos persistentes como los policlorodibenzofuranos, PCDF y policlorodibenzoparadioxinas, PCDDs y policloro bencenos, PCB, por tanto, sería motivo de un riguroso estudio adicional, en el que pudieran analizarse este tipo de compuestos.

4.6 ANÁLISIS DE HAPs EN PARTÍCULAS.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) forman parte de un grupo de compuestos cuya estructura molecular consiste en dos o más anillos bencénicos unidos linealmente, en racimo o angularmente, en el que dos anillos adyacentes comparten dos átomos de carbono. Estos compuestos han recibido en los últimos años una creciente atención en estudios de contaminación atmosférica debido a que algunos son altamente cancerígenos o mutágenos.

Las características más importantes que condicionan el comportamiento de los HAPs en el medio ambiente van ligadas a las características fisicoquímicas propias de la estructura de cada HAP. Es de gran importancia la hidrofobicidad, que aumenta cuanto mayor sea el número de anillos y la volatilidad de los HAPs de menor peso molecular. Debido a las propiedades hidrofóbicas, estos compuestos tienden a adsorberse a las superficies, lo que dificulta su biodegradación, así como a acumularse en la cadena trófica [v]

La Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) los ha incluido entre sus contaminantes prioritarios debido a:

- Peligrosidad
- Toxicidad aguda
- Alto poder de acumulación
- Baja biodegradabilidad

En este trabajo solamente se han analizado 12, de los 16 HAPs reconocidos por la EPA [vi], [vii].

Las muestras se recogen en substratos de fibra de vidrio (filtros) y en substratos de aluminio (impactador de cascada). Una vez tomada la muestra se extraen con cloruro de metileno (en microondas o ultrasonidos) [viii], se purifican en columna de gel de sílice, se eluyen con hexano/cloruro de metileno y se concentran en rotavapor. Las fracciones concentradas se redisuelven en acetonitrilo y se analizan mediante HPLC de fase inversa con detector de Fluorescencia.

En las siguientes Figuras, 25, 26 y 27, se representa la concentración másica de los 12 HAPs analizados frente a la proporción de mezcla de biodiesel de oleína de palma.

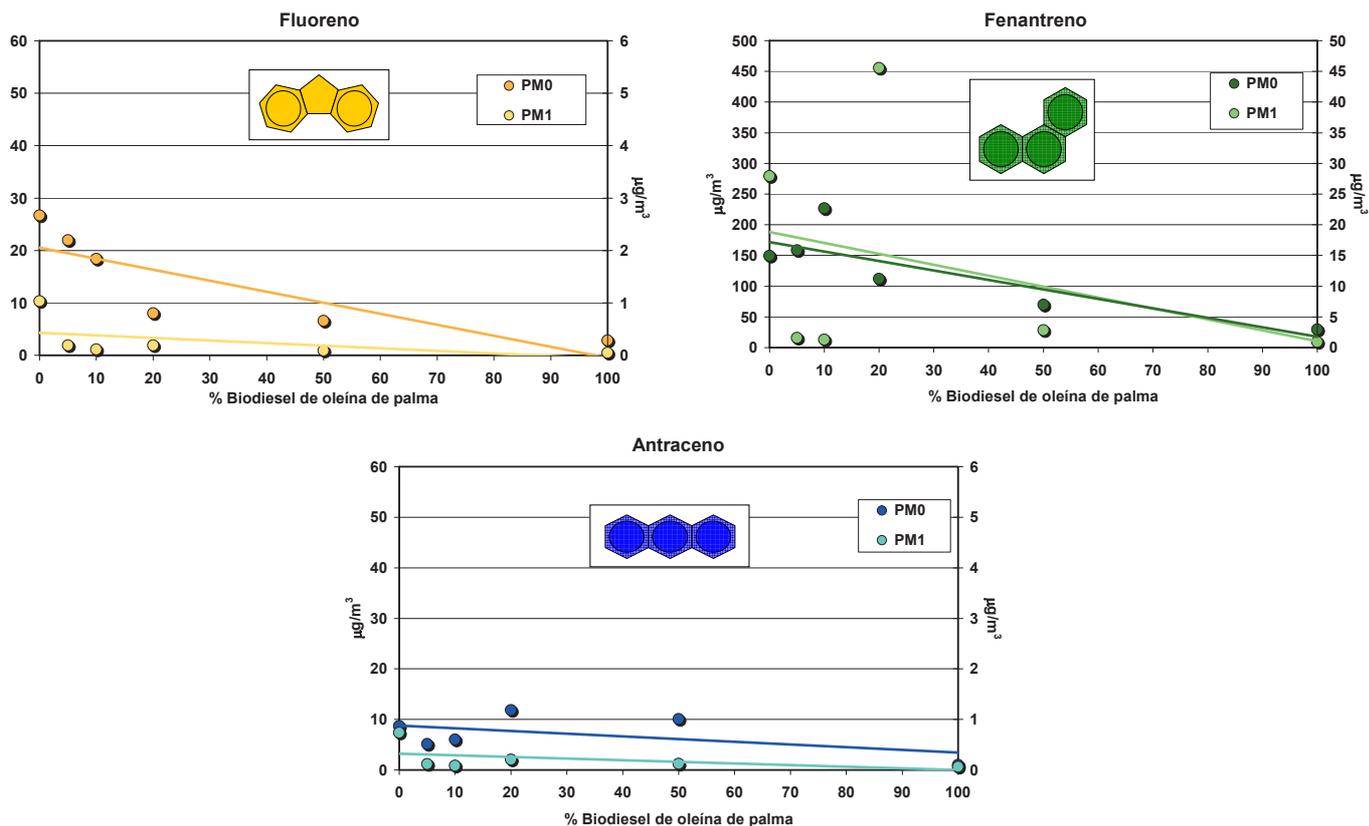


Figura 25. Concentración máscica de los HAPs de tres anillos bencénicos en partículas v.s. proporción de mezcla de biodiesel de oleína de palma.

Tanto en el gasóleo como en el biodiesel de oleína de palma, se observa que los compuestos con menor peso molecular se encuentran en mayor cantidad y que según va aumentando el número de anillos bencénicos la tendencia generalizada es la de estar presente en menor concentración.

Todos los compuestos, a excepción del Pireno (cuatro anillos bencénicos), Figura 26, disminuyen su concentración, según aumenta la proporción de biodiesel. Este hecho puede deberse a las interferencias que acompañan a este compuesto en el método de análisis. Se observa que en el caso del Fluoreno (dos anillos bencénicos), Figura 25, la disminución es de aproximadamente 0,15 %, mientras que para los compuestos con tres ó más anillos bencénicos esta disminución puede alcanzar hasta el 85%.

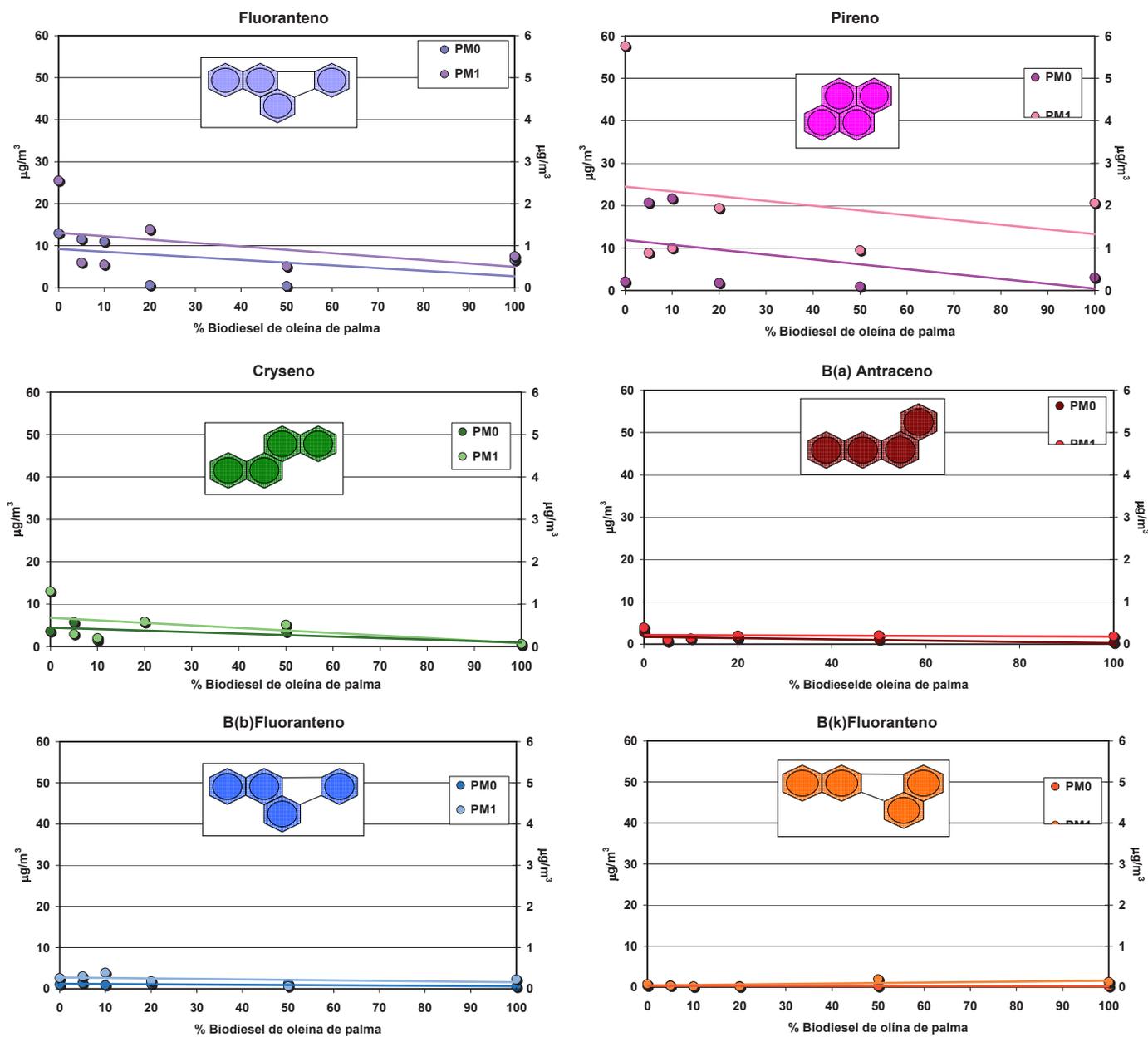


Figura 26. Concentración másica de los HAPs de cuatro anillos bencénicos en partículas v.s. proporción de mezcla de biodiesel de oleína de palma.

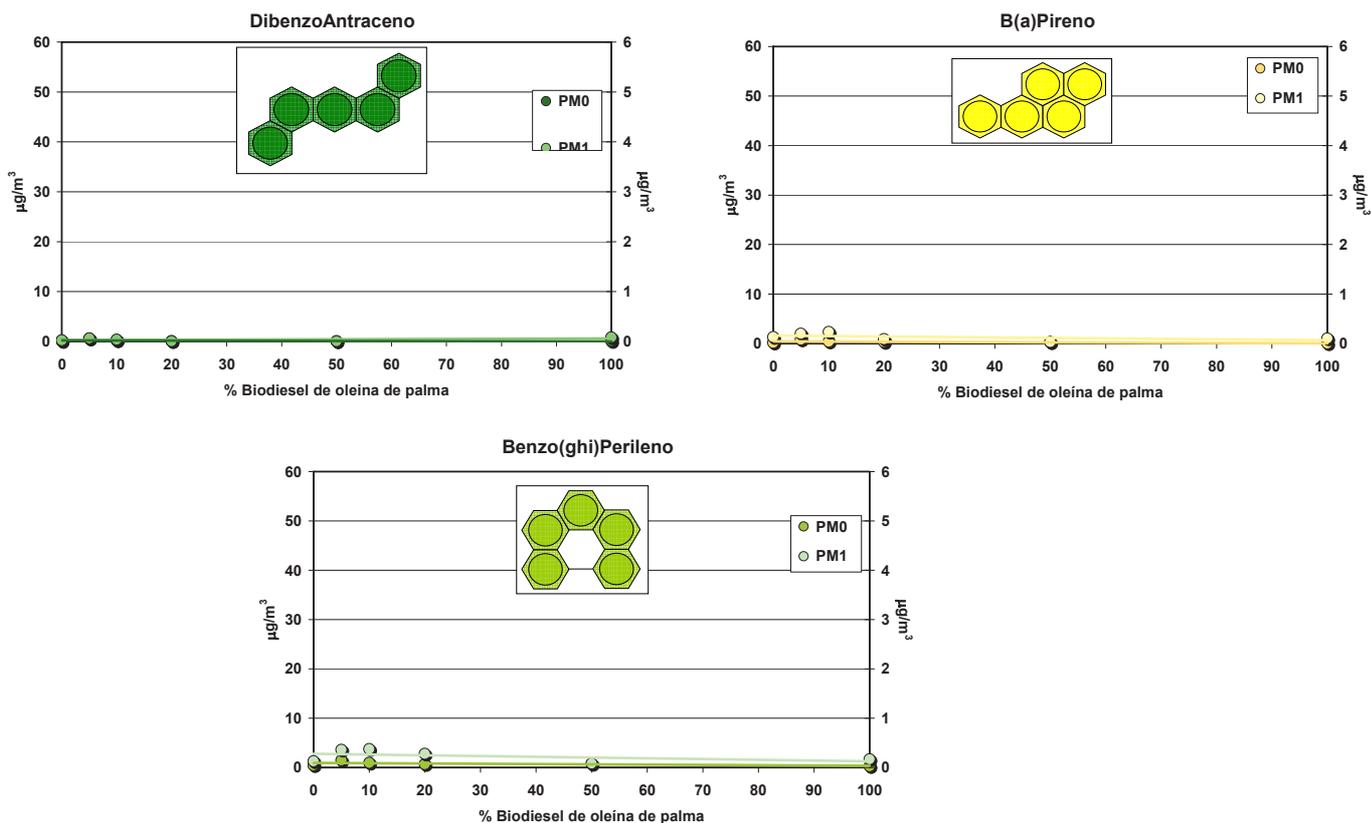


Figura 27. Concentración máscica de los HAPs de cinco anillos bencénicos en partículas v.s. proporción de mezcla de biodiesel de oleína de palma.

La Figura 28 representa la concentración máscica de los HAPs más significativos en partículas de emisión en los puntos de muestreo PM0 y PM1, utilizando como combustible gasoleo y biodiesel de oleína de palma puros. Observando las dos gráficas se observa que la mayoría de los HAPs en las partículas de emisión presentan un comportamiento similar, disminuyendo su concentración en el caso del biodiesel al 100%

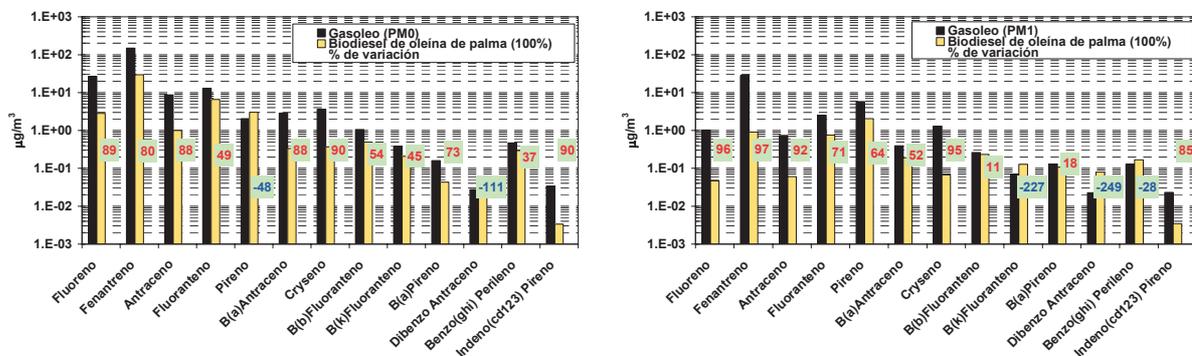


Figura 28. Concentración máscica de los HAPs más significativos en partículas de emisión de gasoleo y biodiesel puro de oleína de palma. % de variación.

En el caso de que el combustible utilizado sea biodiesel de aceite de colza, el comportamiento es similar al caso anterior. Los compuestos con menor peso molecular se encuentran en mayor cantidad y según va aumentando el número de anillos bencénicos la tendencia generalizada es la de estar presente en menor concentración.

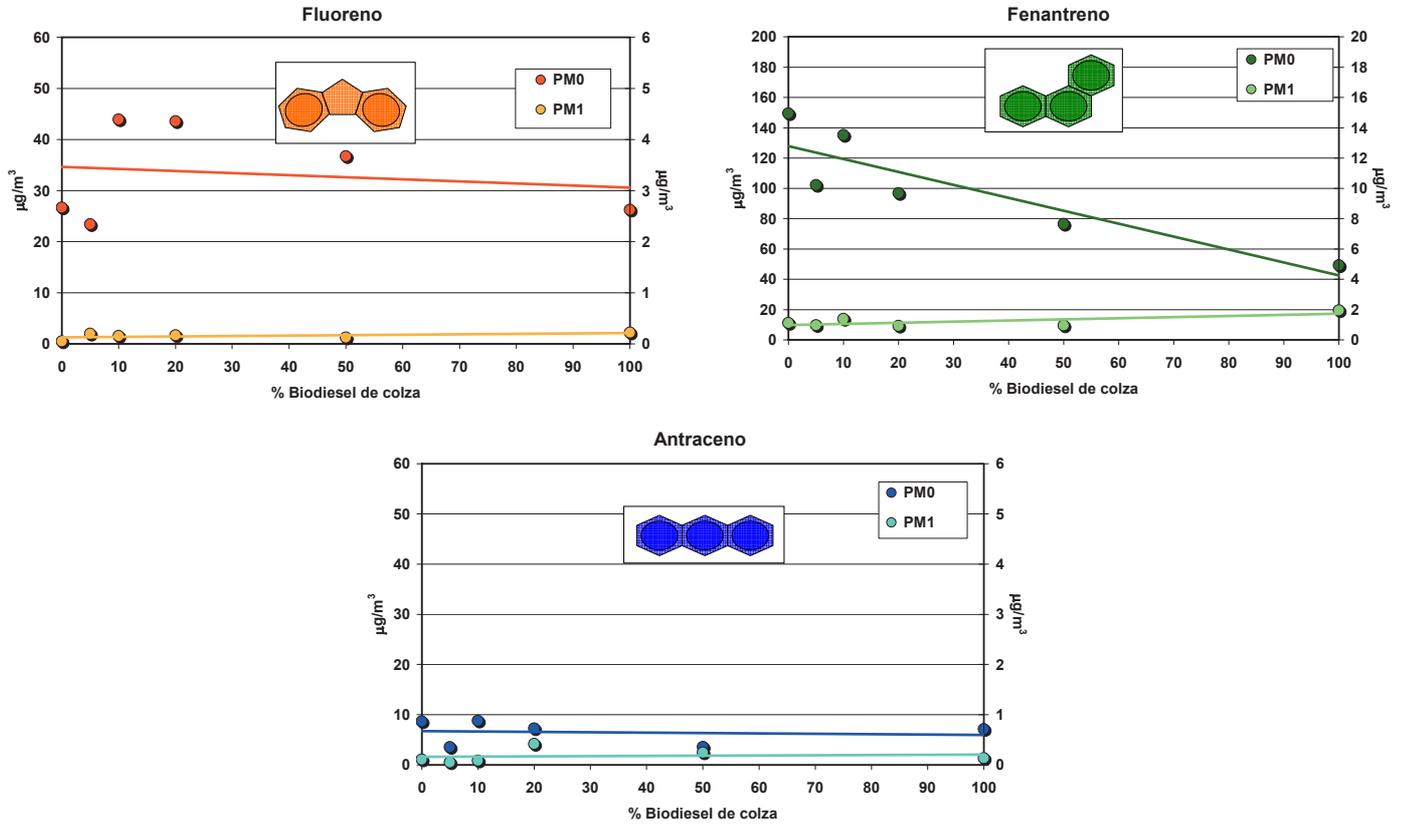


Figura 29. Concentración máscica de los HAPs de tres anillos bencénicos en partículas v.s. proporción de mezcla de biodiesel de aceite de colza.

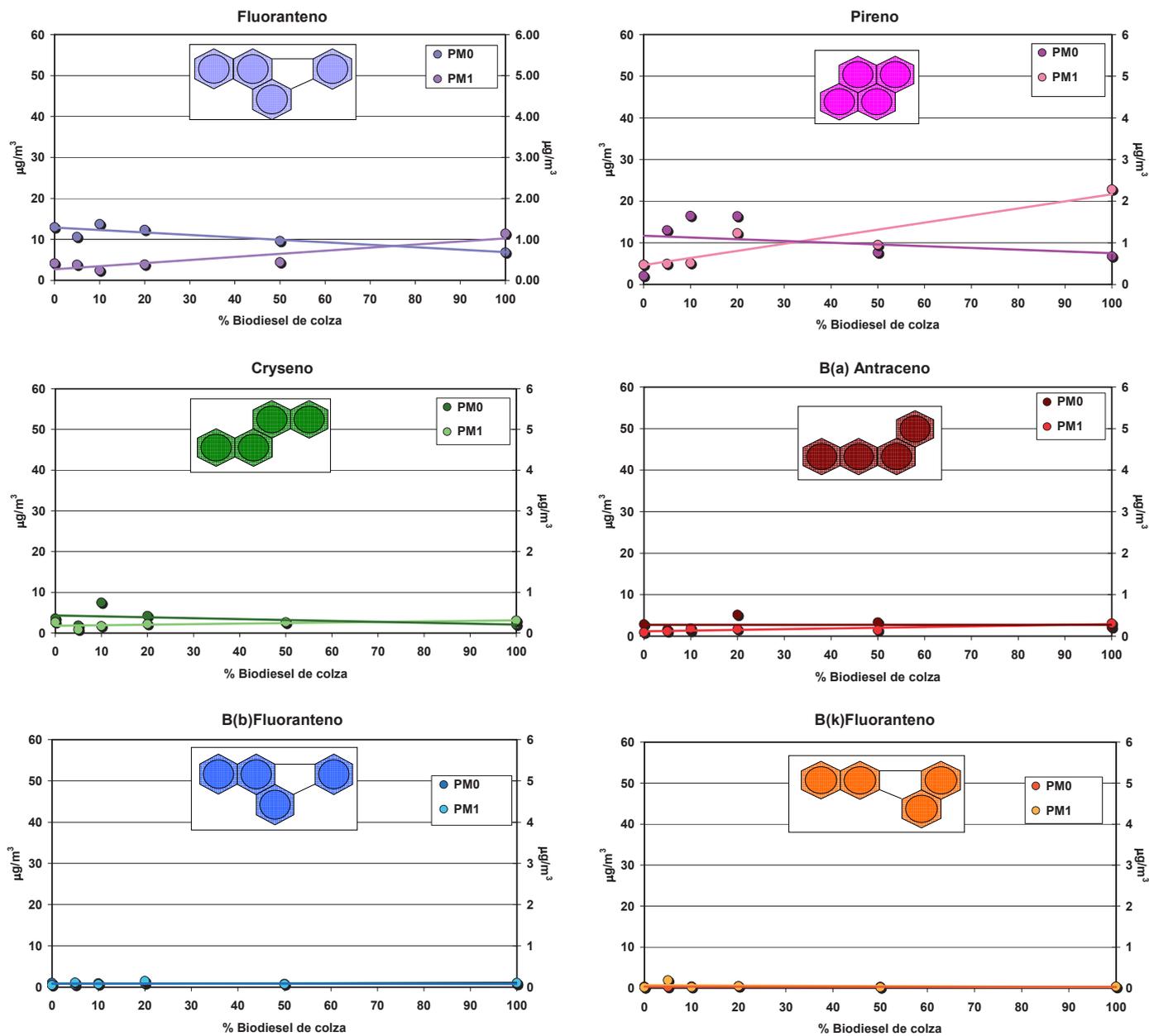


Figura 30. Concentración máscica de los HAPs de cuatro anillos bencénicos en partículas v.s. proporción de mezcla de biodiesel de aceite de colza.

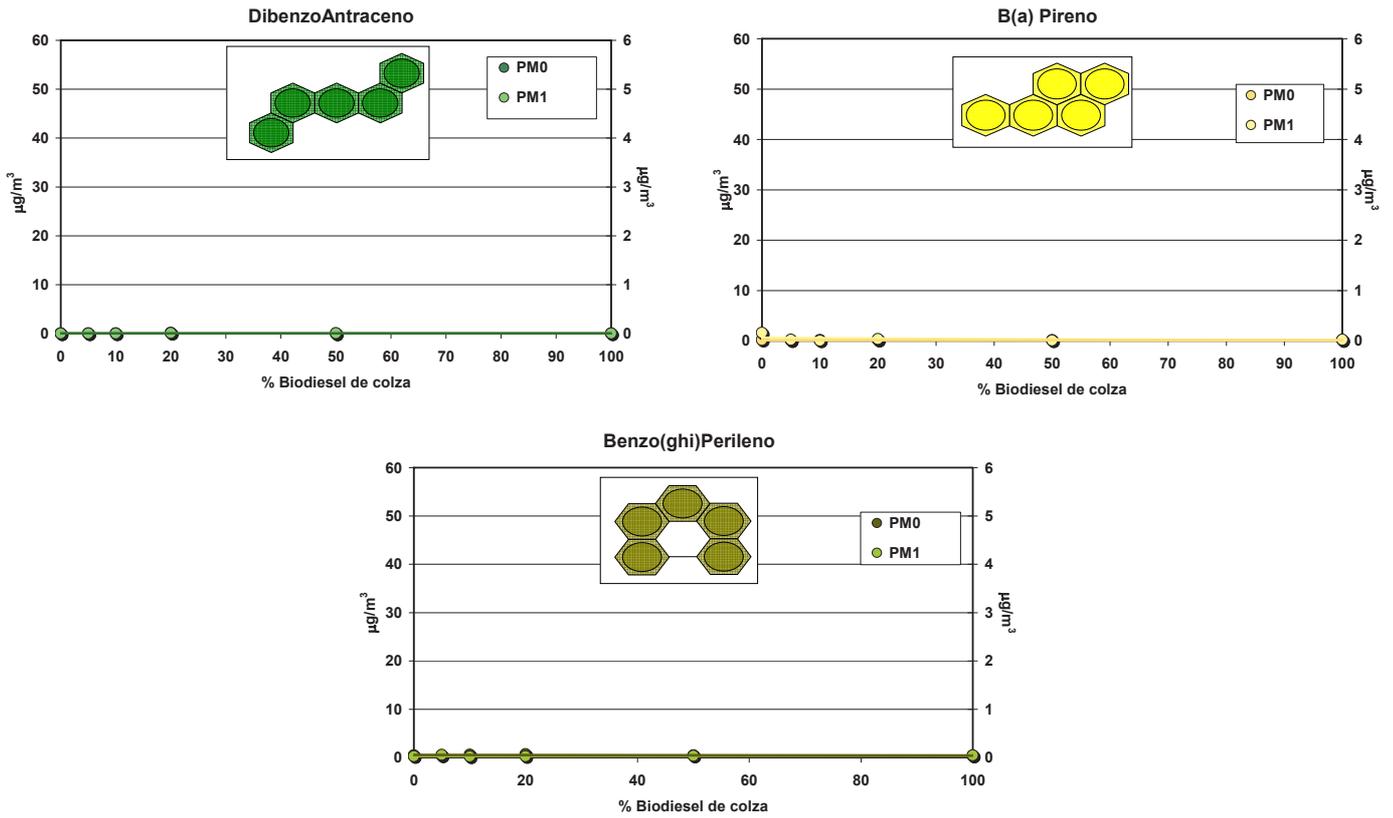


Figura 31. Concentración málica de los HAPs de cinco anillos bencénicos en partículas v.s. proporción de mezcla de biodiesel de aceite de colza.

La Figura 32 representa la concentración málica de los HAPs más significativos en partículas de emisión en los puntos de muestreo PM0 y PM1, utilizando como combustible gasoleo y biodiesel de aceite de colza puros [ix]. Observando las dos gráficas se observa que, al igual que ocurría con la oleina de palma, la mayoría de los HAPs en las partículas de emisión presentan un comportamiento similar, disminuyendo su concentración en el caso del biodiesel al 100%.

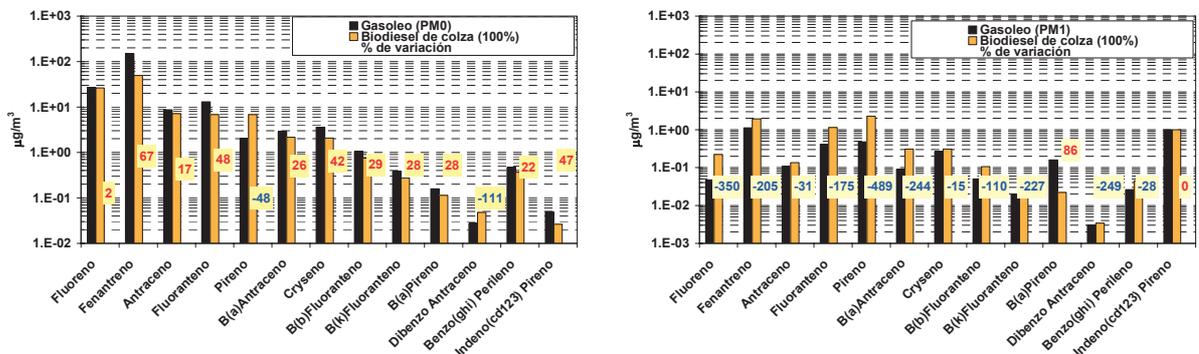


Figura 32. Concentración málica de los HAPs más significativos en partículas de emisión de gasoleo y biodiesel puro de aceite de colza. % de variación.

En general, la concentración de partículas disminuye cuando la proporción de biodiesel aumenta, pero este hecho no ocurre de la misma forma en todos los intervalos de tamaño de partículas. Según va aumentando el peso molecular (mayor número de anillos bencénicos en su estructura) el porcentaje de disminución es menor, aunque el comportamiento es similar.

5 CONCLUSIONES.

La concentración total de la masa de materia particulada emitida utilizando como combustible biodiesel (de oleína de palma o de aceite de colza) es superior a la del gasóleo, aumentando proporcionalmente al biodiesel en la mezcla combustible gasóleo-biodiesel.

La concentración numérica de la moda de acumulación también se incrementa con la proporción de biodiesel hasta alcanzar un máximo y disminuyendo incluso por debajo de la del gasóleo para el biodiesel puro.

Las emisiones gaseosas del biodiesel disminuyen la moda de núcleos respecto a la del gasóleo probablemente debido a la ausencia de azufre en el combustible y a que se favorezcan los procesos de adsorción y condensación en beneficio de la moda de acumulación. Aunque las mayores partículas de esta misma moda pueden disminuir por aglomeración. Las emisiones de biodiesel pueden acompañarse de partículas de mayor tamaño que las del gasóleo, probablemente debido al efecto detergente.

No se aprecia una clara diferencia de la composición química elemental entre las partículas de emisión del gasóleo y el biodiesel. Para cualquiera de los combustibles empleados la proporción de carbono en las partículas disminuye con su tamaño, mientras que la del silicio tiende a aumentar.

Para los tres tipos de biocombustible, los HAPs con menor peso molecular se encuentran en mayor concentración en las partículas de emisión. Según va aumentando el número de anillos bencénicos la tendencia generalizada es la de estar presente en menor concentración.

La concentración de la mayoría de los HAPs en las partículas de emisión presenta una tendencia lineal decreciente con el aumento de biodiesel en la mezcla gasóleo/biodiesel.

De los 12 HAPs analizados, todos ellos coinciden en que las etapas 3, 4 y 5 del impactador de baja presión (diámetros aerodinámicos de corte 0,1 – 0,38 μm) son en los que se encuentran en mayor concentración.

6 AGRADECIMIENTOS.

El presente estudio se ha desarrollado en el marco del proyecto “Evaluación de Emisiones Biodiesel” cofinanciado por la Comunidad Autónoma de Madrid y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER). A los integrantes del Grupo de Emisiones Contaminantes del CIEMAT. David Sanz Rivera, Nely Carreras Arroyo, Carmen Barrios Sánchez, José Alberto Sánchez Martín, Luis del Hoyo Sorriquetta y Rosa Pérez Pozo por su inestimable colaboración y a Santiago Martín de la Unidad de Física Aplicada de la UNED.

7 REFERENCIAS.

- [i] USEPA. (2002) A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. Draft Technical Report. EPA420-P-001.

- [ii] Instituto de Acústica. Centro de Tecnologías Físicas “L. Torres Quevedo”. “Medidas acústicas para el control del ruido de un motor de combustión Pegaso Diesel 9100. Diseño recomendado para su aislamiento externo”. REF. AA2/97.

- [iii] Kittelson, D.B, Watts, W.F., and Jonson, J. (2002). Diesel Aerosol Sampling Methodology-CRC E-43 Final Report, University of Minnesota Department of Mechanical Engineering, Minneapolis, M

- [iv] Rodríguez Maroto, J.J., Dorronsoro, J.L , Pérez Pastor, R., y Rojas, E. (2006) “Caracterización de partículas en emisiones de biodiesel desde un motor generador de 97 KW”. *Abs. X Congreso de Ingeniería Ambiental*. pp 709-718. ISBN 84-611-3374-9. Bilbao (España)

- [v] Clemens et al (1994)Arch. Environ. Cont. Toxicol. 26: 261-266

- [vi] Patnaik. P et al (1997). Handbook of Env. Anal.P.165

- [vii] Camel, V. (2001) Analyst, 126, 1182-1193

- [viii] Kanaly and Harayana (2000) J.Bacteriol, 182, 2049-2067

- [ix] Dorronsoro, J.L., Rodríguez Maroto, J.J. y García Alonso, S. (2006).”Determinación de hidrocarburos aromáticos (HAPs) en partículas de emisión biodiesel” *Abs. X Congreso de Ingeniería Ambiental*. pp 29-36. ISBN 84-611-3374-9. Bilbao (España).

