

El fraccionamiento por cristalización del biodiesel de aceite de palma como alternativa para mejorar sus propiedades de flujo a baja temperatura

Crystallization fractionation of palm oil biodiesel as an alternative for improving its cold flow properties

Alirio Yovany Benavides^{1}, Pedro Nel Benjumea¹, John Ramiro Agudelo²*

¹Grupo Combustibles Alternativos. Instituto de energía. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Calle 59ª No. 63-20, Medellín, Colombia

²Grupo Gimel. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia

(Recibido el 15 de junio de 2007. Aceptado el 9 de noviembre de 2007)

Resumen

El biodiesel de aceite de palma (BAP) posee excelentes propiedades como combustible para motores. Sin embargo, asociado con su composición química altamente saturada, este biocombustible presenta un deficiente desempeño a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente de varias ciudades colombianas. A 16 °C, el BAP empieza a formar pequeños cristales, los cuales, a medida que la temperatura sigue disminuyendo, aceleran su crecimiento y se aglomeran, de tal modo, que a una temperatura entre 12 y 9 °C pueden llegar a impedir completamente el flujo del combustible. En este trabajo se evaluó la técnica del fraccionamiento del BAP mediante cristalización inducida por enfriamiento para mejorar sus propiedades de flujo a baja temperatura (PFBT). Las variables tenidas en cuenta para dicho proceso fueron la temperatura de enfriamiento o de *winterization* (T_w) y el tiempo de estabilización (t_p). De acuerdo con los punto de nube (PN) y fluidez (PF) del BAP, el rango de temperaturas de enfriamiento que se pudo ensayar fue muy limitado (12 °C-16 °C). El proceso permitió obtener una fracción líquida a la T_w con mejores PFBT que el BAP original. Para las condiciones extremas probadas ($t_p=24$ horas y $T_w=14$ °C) se obtuvo una fracción líquida con un PN 6 °C menor que

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 425 53 28, fax: + 57 + 4 + 234 10 02, correo electrónico: aybenavi@unalmed.edu.co (A. Benavides).

el del BAP sin fraccionar. Dicho cambio en el PN correspondió a un aumento en el contenido de metilésteres insaturados de 4,7% y una reducción en el contenido de metilésteres del ácido palmítico de 5,29%. Los cambios inducidos en la composición química de las fracciones líquidas no alcanzaron a tener efectos significativos en sus propiedades básicas como combustibles.

----- *Palabras clave:* biodiesel de aceite de palma, fraccionamiento, cristalización, punto de nube, punto de fluidez.

Abstract

Palm oil biodiesel (POB) has excellent properties as a fuel for engines. However, due to its highly saturated chemical composition, this biofuel presents a faulty performance at temperatures close to the environmental temperature of several Colombian cities. At 16 °C, POB begins to form small crystals which grow and form agglomerates as the temperature continues decreasing, in such a way they can completely plug the fuel flow at temperatures between 12 °C and 9 °C. In this work, the fractionation technique of POB by crystallization induced by cooling was evaluated for improving its cold flow properties. The cooling or winterization temperature (T_w) and the stabilization time (t_s) were the variables taken into account in the fractionation process. According to the values of the cloud point (CP) and pour point (PP) of the POB, the range for T_w tested was very limited (12 °C-16 °C). The process allowed the production of a liquid fraction, at T_w , with better cold flow properties than those of the original POB. For the extreme tested conditions ($t_s=24$ hours and $T_w=14$ °C), a liquid fraction having a CP of 6 °C lower than the original POB was obtained. Such a change in the CP corresponded to an increase in the unsaturated methyl esters content of 4,7% and a reduction of the palmitic acid methyl esters content of 5,29%. The induced changes in the chemical composition of liquid fractions did not have significant effects on their fuel basic properties.

----- *Keywords:* palm oil biodiesel, fractionation, crystallization, cloud point, pour point.

Introducción

Un combustible para motores diesel además de cumplir con las especificaciones que explícitamente aparecen estipuladas en los estándares de calidad como: viscosidad, volatilidad, número de cetano, contenido de azufre, etc., debe tener un desempeño adecuado a bajas temperaturas. A medida que la temperatura ambiente disminuye, las moléculas más saturadas del combustible pueden empezar a formar cristales, los cuales inicialmente son de tamaño muy fino, prácticamente invisibles al ojo humano. Si la temperatura continua disminuyendo, tales cristales van creciendo hasta hacerse visibles y pueden llegar a formar aglomerados de un tamaño suficiente para restringir o taponar el flujo a través de los conductos y filtros por los que se conduce el combustible desde el tanque de almacenamiento hasta el sistema de inyección. Como consecuencia de dicho taponamiento, el combustible no alcanza a llegar a los inyectores y a la cámara de combustión al momento del arranque, y por lo tanto el motor no enciende.

Desde los inicios de la industria del biodiesel en la década de los 80, las asociaciones mundiales de productores de vehículos y motores han manifestado su preocupación por las deficientes propiedades de flujo a baja temperatura (PFBT) de los diferentes tipos de biodiesel que han logrado nivel comercial. Aún los tipos de biodiesel más insaturados (metilésteres de los aceites de colza, soya y girasol) presentan un desempeño a bajas temperaturas inferior al del combustible diesel convencional [1]. Dado su alto contenido de alquilésteres saturados (alrededor del 50% por peso), las PFBT del biodiesel de aceite de palma (BAP) son mucho más críticas que para los otros tipos de biodiesel comerciales, constituyéndose en su mayor deficiencia de calidad y limitante para propiciar su uso puro o mezclado en diferentes proporciones con el combustible diesel convencional derivado del petróleo.

Esta situación ha motivado la realización de varias investigaciones orientadas a mejorar el desempeño del biodiesel a bajas temperaturas. Entre las estrategias identificadas para lograr tal fin se

tienen: (i) el mezclado del biodiesel en bajas proporciones con el combustible diesel convencional [2], (ii) el uso de aditivos formulados para mejorar las PFBT de combustibles tipo hidrocarburo o de nuevos aditivos desarrollados específicamente para alquilésteres de ácidos grasos [3, 4], (iii) la producción de los alquilésteres utilizando alcoholes ramificados o de mayor longitud de cadena que el metanol [5], (iv) el fraccionamiento, ya sea del aceite utilizado como materia prima o del biodiesel producido, mediante una cristalización inducida por enfriamiento y la posterior separación de las fracciones sólida y líquida formadas [6].

El fraccionamiento por cristalización de una mezcla de lípidos (mezclas de triglicéridos, ácidos grasos, alquilésteres de ácidos grasos, etc.) se basa en las diferencias en las temperaturas de cristalización o de fusión de los componentes individuales y permite obtener una fracción líquida con mejores PFBT mediante el retiro de los componentes más saturados. Dado que en los inicios de la industria de los aceites y grasas comestibles era una práctica normal la obtención de aceites para ensaladas mediante la separación de los componentes más insaturados de algunos aceites vegetales dejándolos enfriar durante el invierno en tanques exteriores, la técnica del fraccionamiento por cristalización se ha denominado comúnmente como *winterization* [7]. El proceso convencional de fraccionamiento a escala industrial consta de dos etapas. En la primera se busca que los cristales formen núcleos selectivamente y crezcan sometidos a una tasa de enfriamiento estrictamente controlada y combinada con agitación. Una vez se logre la formación de cristales bien definidos con una distribución de tamaños y un patrón de cristalización con cierta uniformidad, la solución resultante se transfiere a una segunda etapa para la separación de las fracciones sólida y líquida, normalmente por filtración o centrifugación.

Los investigadores Dunn, Shockley y Bagby presentaron en 1996 una evaluación preliminar del potencial de la técnica de *winterization* para mejorar las PFBT del biodiesel de aceite de soya [6]. Dicha evaluación se realizó a escala de laboratorio mediante la inmersión de botellas de vidrio de un

litro, conteniendo aproximadamente 0,65 kg de biodiesel, en un baño de enfriamiento con control de temperatura. El proceso se inició a una temperatura de 4 °C y la temperatura del baño se redujo gradualmente a intervalos de 2 °C hasta llegar a -10 °C. En cada paso del proceso, los sólidos formados eran retirados mediante filtración rápida con un filtro de vidrio sinterizado. Estando el biodiesel en una etapa dada del proceso, el criterio para continuar con el siguiente paso a una temperatura 2 °C inferior, era que en el líquido remanente no se observara ninguna nubosidad por un período de tres horas. La duración de cada ensayo fue de aproximadamente una semana y se logró obtener un biodiesel final con un punto de nube (temperatura a la cual aparecen los primeros cristales) de -16 °C. El rendimiento de líquido al final con respecto a la masa inicial de biodiesel fue del 25% [6].

Lee, Johnson y Hammond en 1996 realizaron un estudio orientado a mejorar las PFBT del biodiesel de aceite de soya mediante *winterization* [8]. En lugar de los parámetros convencionales para determinar las PFBT de combustibles diesel como el punto de nube (PN) y el punto de fluidez (PF), los investigadores en mención utilizaron como parámetro de evaluación el punto de inicio de la cristalización (*crystallization onset temperature = Tco*), el cual se determina experimentalmente mediante análisis térmico usando calorimetría diferencial de barrido o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). El procedimiento general de los ensayos en laboratorio seguido por Lee *et al.* [5] fue similar al utilizado por Dunn *et al.* [6] reduciendo la temperatura en pasos de 0,2 °C a 0,3 °C y manteniendo constante la temperatura en cada paso por 16 horas. Con el procedimiento anterior fue posible obtener metilésteres del aceite de soya con una *Tco* de -5,8 °C y un rendimiento final de líquido del 77%. Los resultados fueron mejores al utilizar un biodiesel proveniente de un aceite de soya con bajo contenido de metilésteres de ácido palmítico. En este caso se obtuvo un rendimiento de biodiesel del 86% con un *Tco* de -6,5 °C.

González en 2002 presentaron un trabajo en el cual se evaluó la técnica de *winterization* para

mejorar las PFBT de un biodiesel producido a partir de aceite de cocina usado [9]. La evaluación se basó en un diseño factorial de experimentos cuyos factores fueron el tiempo total de residencia del fluido en el baño de enfriamiento, la tasa de enfriamiento y la temperatura de prueba. Los mejores resultados en la reducción del POFF del biodiesel (2 a 4 °C) y en el rendimiento de la fase líquida (alrededor del 30%) se lograron para una temperatura de enfriamiento entre 0 °C y -1 °C, la tasa de enfriamiento más rápida entre las estudiadas (0,1 °C/min) y un tiempo de residencia entre 15 y 24 horas.

El objetivo de este trabajo es evaluar la efectividad de la técnica de fraccionamiento por cristalización para mejorar las PFBT de un biodiesel altamente saturado como es el de aceite de palma.

Metodología

Montaje experimental

Para fraccionar el BAP se realizó el montaje experimental mostrado en la figura 1. El fraccionamiento se lleva a cabo en un recipiente enchaquetado (cámara de separación) que se enfría hasta la temperatura de prueba mediante un baño de recirculación dotado con control de temperatura. Dentro del recipiente se coloca una malla fina con el objetivo de retener los cristales a medida que se forman durante el tiempo de prueba. La separación de las fases se logra drenando parte del líquido por un tubo inferior en el cual hay una malla antes de la válvula de salida. La mayor parte del líquido se extrae por la parte superior con la ayuda de un sifón. Una vez se extrae la fracción líquida a la temperatura de prueba, la fracción sólida se recupera volviéndola nuevamente líquida, haciendo circular por el recipiente enchaquetado agua a temperatura ambiente. El objetivo del montaje es obtener un nivel de fraccionamiento suave, de tal modo que las dos fases separadas a la temperatura de prueba sean líquidas a la temperatura ambiente. No se trata de retirar completamente uno o varios de los componentes más saturados del BAP original, sino lograr una migración de tales componentes de una fracción a la otra.

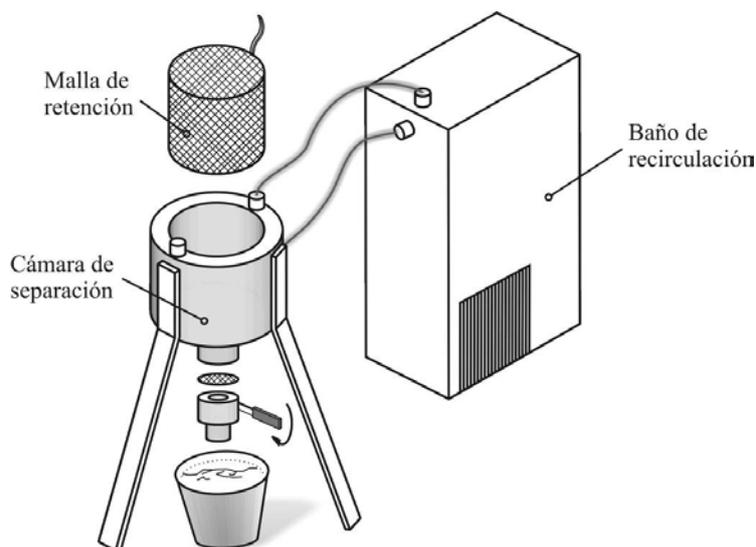


Figura 1 Montaje experimental para el fraccionamiento del BAP

Diseño de experimentos

El trabajo de laboratorio se planificó con base en un diseño factorial de experimentos con dos factores y tres niveles. El número total de ensayos correspondientes al diseño fue de 16, teniendo en cuenta que de cada ensayo se realizó una réplica. Los factores tenidos en cuenta en el diseño fueron: la temperatura de *winterization* o temperatura de prueba y el tiempo de prueba. No se tuvo en cuenta como factor la tasa de enfriamiento con la cual se llevó la muestra desde el ambiente hasta la temperatura de prueba, ya que dicho diferencial de temperatura no es considerable, dado el rango de temperaturas de prueba que hubo que seleccionar de acuerdo con la naturaleza química del aceite de palma. El enfriamiento no fue hecho paso a paso como se propone en las referencias [6] y [8]. En este caso la muestra se llevó a la temperatura de *winterization* y se dejó estabilizando durante todo el tiempo de prueba, para luego hacer la separación de fases. Para el ensayo siguiente a una temperatura más baja, no se toma como muestra el líquido remanente a la temperatura anterior, sino una muestra de biodiesel nueva.

Los niveles para el factor temperatura de prueba se deben seleccionar dentro de un intervalo de temperaturas caracterizado por dos puntos extremos.

La temperatura más alta del intervalo es aquella a la cual se empiezan a formar los primeros cristales en el seno del líquido (punto de nube) y la temperatura más baja corresponde al punto en el cual la formación y aglomeración de cristales es tal que la muestra no fluye libremente cuando el recipiente que la contiene se coloca en un plano horizontal (punto de fluidez). Para el BAP el mencionado intervalo de temperaturas es bastante cerrado. De acuerdo con los valores reportados en la literatura el PN del BAP oscila entre 15 °C y 18 °C, mientras que el PF varía entre 9 °C y 12 °C [10, 11]. Tales valores de las PFBT del BAP implican un enfriamiento mucho más suave que el normalmente aplicado a otros tipos de biodiesel provenientes de aceites altamente insaturados. Con base en las consideraciones expuestas, los niveles seleccionados para el factor temperatura de prueba fueron: 16 °C, 15 °C y 14 °C.

Para el factor tiempo de prueba se tuvieron en cuenta los siguientes tres niveles: 6, 12 y 24 horas. La tasa de enfriamiento de la muestra desde el ambiente hasta la temperatura de prueba, aunque no se tuvo en cuenta como factor, fue monitoreada y se mantuvo entre 0,15 y 0,25 °C/min. En la tabla 1 se resume el diseño de experimentos llevado a cabo.

Tabla 1 Factores y niveles del diseño de experimentos

<i>Factor</i>	<i>Nivel inferior</i>	<i>Nivel medio</i>	<i>Nivel superior</i>
Temperatura de <i>Winterization</i> :			
T_w (°C)	14	15	16
Tiempo de prueba: tp (h)	6	12	24

Para la selección de la variable respuesta del diseño de experimentos planteado, se tuvo en cuenta que el objetivo del proceso de fraccionamiento por cristalización implementado en este trabajo era obtener, para una temperatura de prueba dada, una fracción de líquido que tuviera mejores PFBT que el biodiesel original sin que su rendimiento fuera demasiado bajo. En ese sentido, una posible variable respuesta sería la reducción lograda en alguna de las PFBT consideradas. Sin embargo, dadas las estrechas diferencias que se pueden presentar en dichas propiedades, se tomó como variable respuesta el contenido de metilésteres insaturados en la fracción líquida. Dicha variable está estrechamente relacionada con las PFBT y proporciona un indicativo directo del éxito del proceso de fraccionamiento.

Con el objetivo de explorar lo que puede ocurrir a una temperatura muy próxima al PF del BAP, se realizó un ensayo adicional en dos pasos. Inicialmente el BAP se enfrió a una temperatura de 14°C, a la cual se mantuvo durante 12 horas. Al final de dicho período de enfriamiento se llevó a cabo la separación de la fracción líquida, la cual se enfrió hasta 12°C y mantenida a esa temperatura otras 12 horas. Finalmente, se separó la fase líquida remanente y se caracterizó adecuadamente.

Caracterización del BAP y sus fracciones

El BAP fue producido mediante la metanólisis básica del aceite crudo de palma utilizando hidróxido de sodio como catalizador, de acuerdo con las cantidades de reactivos y condiciones de reacción propuestas por Benjumea *et al.* [12]. Al BAP y a todas las fracciones, tanto líquidas como

sólidas, que se obtuvieron en el diseño de experimentos y en las pruebas complementarias se les determinó su composición química como metilésteres mediante cromatografía gaseosa utilizando una columna AT-WAX y un detector TCD. Se cuantificó el contenido de los cinco metilésteres mayoritarios en el BAP, tres saturados (mirístico, palmítico y esteárico) y dos insaturados (oleico y linoleico).

Al BAP y a cada una de las fracciones líquidas se les determinó el PN (ASTM D2500), el PF (ASTM D97) y sus propiedades básicas como combustibles diesel de acuerdo con los procedimientos recomendados en las normas ASTM correspondientes: poder calorífico (ASTM D240), viscosidad cinemática (ASTM D445), densidad (ASTM D1298) y volatilidad (ASTM D86).

Resultados

Caracterización del BAP

En la tabla 2 se presentan las propiedades básicas del BAP utilizado en este trabajo. En la tabla 3 se presenta su composición química y además los valores de los puntos de fusión reportados en la literatura para los diferentes metilésteres [7].

Como se puede observar en la tabla 2, para el BAP los puntos de nube y fluidez son muy cercanos (el diferencial de temperatura entre ellos es solo de 4°C), lo cual confirma que el margen de operación para implementar un proceso de fraccionamiento por cristalización para este tipo de biodiesel es bastante estrecho. Sin

embargo, es importante tener en cuenta que la norma ASTM D97, la cual establece el procedimiento para la determinación manual del PF, hace diferencia entre los valores medidos y reportados para dicha propiedad. Dicho estándar establece que el valor reportado debe resultar de sumar 3°C a la temperatura múltiplo de tres a la cual no se observa movimiento del fluido cuando el recipiente que lo contiene se coloca en un plano horizontal. Lo anterior indica que el va-

lor realmente crítico para la fluidez o movilidad del BAP utilizado en este trabajo es 9°C. En la tabla 3 se puede observar el amplio diferencial existente en la temperatura de fusión entre los componentes mayoritarios del BAP. Este hecho sugiere que los mayores cambios en la composición química de las fracciones que se separaren mediante la cristalización inducida por enfriamiento se presentarán en los metilésteres del ácido palmítico y del ácido oleico.

Tabla 2 Propiedades del biodiesel de aceite de palma

	<i>Propiedades</i>	<i>Estándar ASTM</i>	<i>Resultado</i>
PFBT	Punto de Nube (°C)	D2500	16
	Punto de Fluidez (°C)	D97	12
	Densidad (kg/m ³)	D1298	864,42
Propiedades básicas	Viscosidad cinemática (mm ² /s)	D445	4,71
	Poder calorífico superior (MJ/kg)	D240	39,84

Tabla 3 Composición química del biodiesel de aceite de palma

<i>Tipo de metiléster</i>	<i>Porcentaje másico</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>
Ácido mirístico	4,05	18,5
Ácido palmítico	41,04	30,5
Ácido esteárico	5,61	39,0
Ácido oleico	32,85	-20,0
Ácido linoleico	16,45	-35,0
Alquilésteres saturados	50,7	-
Alquilésteres insaturados	49,3	-

Composición química y rendimiento de las fracciones líquidas

La figura 2 muestra las variaciones en la composición química para las diferentes fracciones líquidas correspondientes a los tiempos de prueba más largos (12 y 24 horas). En la figura 2a,

además de los datos correspondientes a las tres temperaturas de enfriamiento del diseño de experimentos, se muestran los datos de la prueba adicional realizada a 12 °C.

Como se puede observar en la figura 2, para un tiempo de estabilización dado, a medida que la

temperatura de enfriamiento disminuye, también lo hace el contenido de metilésteres del ácido palmítico, mientras que aumentan los del ácido oleico. En todos los casos, las composiciones de los metilésteres de los ácidos mirístico y esteárico fluctúan muy poco, entre 4 y 4,8% para los miristatos y entre 5,2 y 5,8% para los estearatos. En el caso de los metilésteres del ácido linoleico puede observarse que para el tiempo de estabilización de 24 horas (figura 2b) su concentración

en la fracción líquida aumenta gradualmente a medida que disminuye la temperatura desde 16,5% hasta 19,5%. Para el tiempo de estabilización de 12 horas (figura 2a) la concentración de los linoleatos no sigue una tendencia bien definida y en el caso particular correspondiente a la temperatura de enfriamiento de 12 horas se observa un detrimento en su concentración a expensas de un incremento en la concentración de los oleatos.

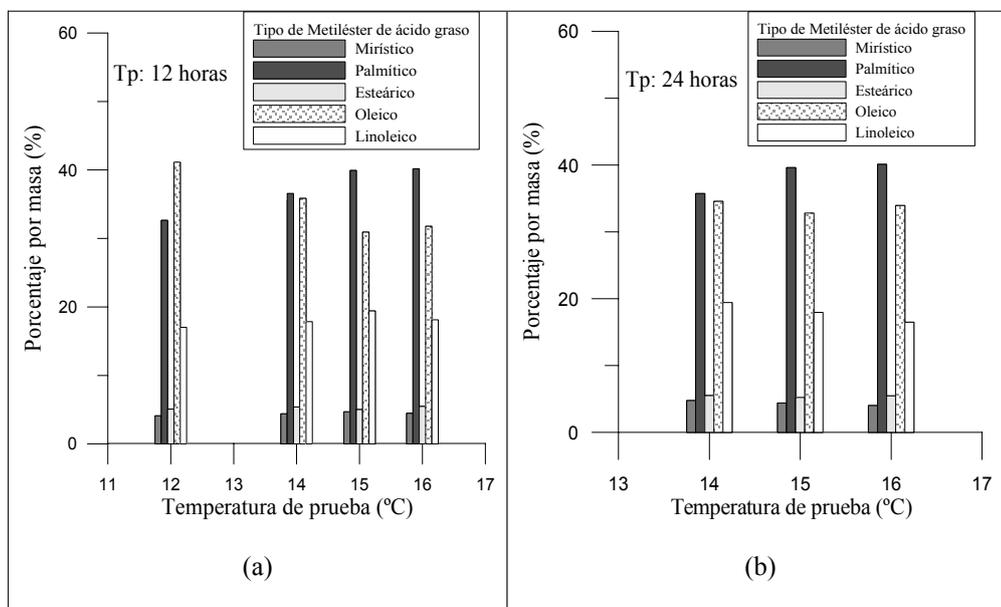


Figura 2 Variación de la composición química para las fracciones líquidas

En la figura 3 se puede observar la variación en el porcentaje de insaturados, (3a) y en el rendimiento de líquido (3b) en función del tiempo de estabilización y de la temperatura de enfriamiento. Dichos datos también aparecen reportados en la tabla 4, en la cual adicionalmente se incluyen los datos correspondientes a la prueba adicional a 12°C. Para el tiempo de estabilización menor (6 horas) los cambios en ambas variables son muy suaves comparados con los que se presentan para los otros dos tiempos. Comparando los datos reportados para las dos variables en mención puede observarse que cambios relativamente pequeños en el contenido de insaturados (1%) pueden conducir a cambios mucho más drásticos en el rendimiento de líquido (R%).

El cambio más drástico se presenta para el tiempo de estabilización de 24 horas, caso en el cual el rendimiento de líquido cae desde 98% (temperatura de prueba de 16 °C) hasta 50,8% (temperatura de prueba de 14 °C), mientras el contenido de insaturados sube solamente 3,6 puntos porcentuales, de 50,4 a 54%.

Propiedades de flujo a baja temperatura de las fracciones líquidas

En la tabla 4 se puede observar la sensibilidad del PN de las fracciones líquidas con respecto al cambio en el contenido de metilésteres insaturados. Para el tiempo de estabilización más largo

(24 horas) y una temperatura de prueba de 14 °C se logra una reducción en el punto de nube de 6 °C, con respecto al valor de dicha propiedad para el BAP sin fraccionar. Dicho cambio en el PN corresponde a un cambio en el porcentaje de insaturados de 4,7%. En el caso del PF se logró una reducción de un nivel (3 °C) para los tiem-

pos más largos y las temperaturas más bajas. Los resultados permiten inferir que por la técnica del fraccionamiento es imposible obtener un BAP con un punto de fluidez de 3 °C como lo exige la resolución 1289 de 2005 de los Ministerios de Minas y Energía y Medio Ambiente y Desarrollo Territorial [13].

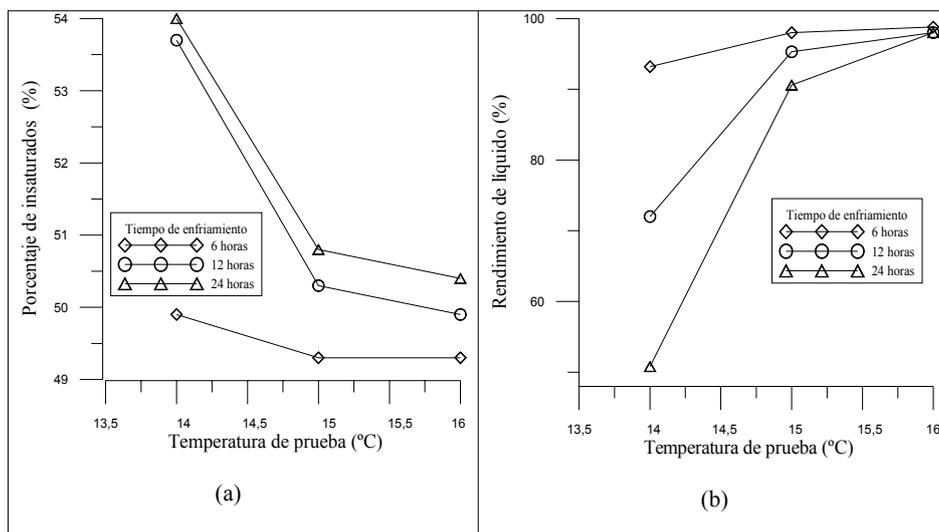


Figura 3 Porcentaje de insaturados y rendimiento para las fracciones líquidas

Tabla 4 PFBT, rendimiento y contenido de insaturado de las fracciones líquidas

Fase líquida												
T (°C)	Tiempo											
	6 horas				12 horas				24 horas			
	R %	PN °C	PF °C	I %	R %	PN °C	PF °C	I %	R %	PN °C	PF °C	I %
16	98,8	14	12	49,3	98,0	13	12	49,9	98,0	13	12	50,4
15	98,0	14	12	49,3	95,3	12	12	50,3	90,6	12	12	50,8
14	93,2	13	12	49,9	72,0	12	9	53,7	50,8	10	9	54,0
12	-	-	-	-	42,3	10	9	58,2	-	-	-	-

Propiedades fracciones líquidas

En la tabla 5 se presentan los datos medidos de la densidad (ρ), la viscosidad cinemática (η) y el

poder calorífico superior (PCS) de las fracciones líquidas. Como puede verse las variaciones en dichas propiedades no son significativas en todo el dominio de tiempos de estabilización y tempera-

turas de enfriamiento estudiadas. Una situación similar se puede visualizar en la figura 4, para el caso de las curvas de destilación de las fracciones correspondientes a un tiempo de estabilización de 12 horas. Lo anterior indica que los cambios en la composición química inducidos por el proceso de

fraccionamiento propuesto en este trabajo no son suficientes para conducir a cambios en las propiedades básicas del BAP como combustible. En otras palabras, tales propiedades básicas no son tan sensibles al cambio en el porcentaje global de insaturados.

Tabla 5 Propiedades básicas de las fracciones líquidas

T (°C)	Fase líquida								
	Tiempo								
	6 horas			12 horas			24 horas		
	η (mm ² /s)	P (kg/m ³)	PCS (MJ/kg)	η (mm ² /s)	P (kg/m ³)	PCS (MJ/kg)	η (mm ² /s)	ρ (kg/m ³)	PCS (MJ/kg)
16	4,44	875,08	39,98	4,39	875,08	39,91	4,66	875,08	39,97
15	4,44	874,00	39,91	4,31	871,84	39,90	4,68	875,08	39,92
14	4,54	874,00	40,02	4,20	874,00	39,91	4,67	874,00	39,96

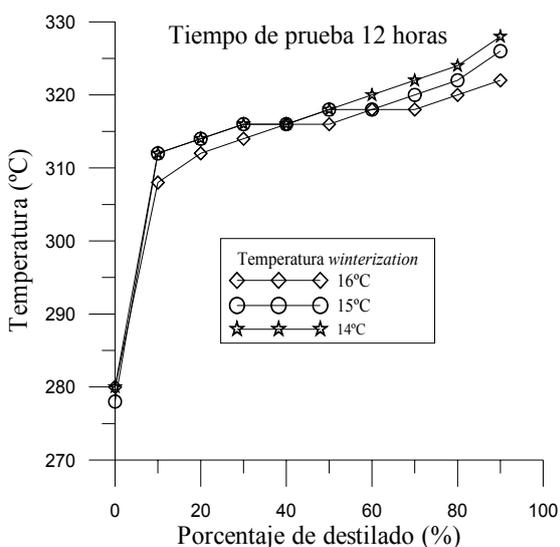


Figura 4 Curvas de destilación de las fracciones líquidas

Conclusiones

- Se logró implementar a escala de laboratorio un proceso de fraccionamiento del BAP mediante cristalización inducida por enfria-

miento. El objetivo de dicho proceso no es la separación total de uno o varios de los componentes saturados, sino la migración de tales componentes, especialmente de los que se encuentran en mayor proporción, de una fracción a otra.

- A medida que se incrementan el tiempo de estabilización y se disminuye la temperatura de enfriamiento en el proceso, se disminuye el rendimiento y se aumenta el contenido global de insaturados de las fracciones líquidas. El cambio más dramático se presenta para el tiempo de estabilización de 24 horas, caso en el cual el rendimiento de líquido cae desde 98% (temperatura de prueba de 16 °C) hasta 50,8% (temperatura de prueba de 14 °C), mientras el contenido de insaturados sube solamente 3,6 puntos porcentuales, de 50,4 a 54%.
- Los cambios más significativos en la composición de las fracciones líquidas a medida que se aumenta el tiempo de estabilización y se disminuye la temperatura de enfriamiento ocurren con los metilésteres que se encuen-

tran en mayor proporción, o sea, los metilésteres del ácido palmítico y del ácido oleico.

- Para las condiciones extremas probadas en este trabajo (tiempo de estabilización de 24 horas y temperatura de enfriamiento de 14 °C) se logró una reducción de 6 °C en el PN, con respecto al biodiesel de aceite de palma sin fraccionar. Dicho cambio en el PN corresponde a un aumento en el contenido de insaturados de 4,7% y una reducción en el contenido de metilésteres del ácido palmítico de 5,29%.
- Los cambios inducidos en la composición química de las diferentes fracciones líquidas obtenidas no alcanzan a tener efectos significativos en sus propiedades básicas como combustibles diesel: poder calorífico, densidad, viscosidad y características de destilación.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a COLCIENCIAS y al SENA por la financiación del proyecto 1118-06-17327.

Referencias

1. JAMA, EMA, ACEA. *World Wide Fuel Chapter*. Tokio. 4th ed. Sept. 2006. pp. 33-52.
2. L. G. Shumacher, W. Wetherell, J. A. Fisher. "Cold Flow Properties of Biodiesel and its Blends with Diesel Fuel". *Annual International Meeting ASAE*. 1999. Paper No. 99-6133. pp 1-8.
3. C. Huang, D. Wilson. "Improving the Cold Flow Properties of Biodiesel". *91st AOCS Annual Meeting*. 2000. paper 18071-1. pp 1-10.
3. J. Soriano. "Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel". *Fuel*. Vol. 85. 2006. pp. 25-31.
5. I. Lee, L. A. Johnson, E. G. Hammond. "Use of Branched-Chain Esters to Reduce the C. Huang, D. Wilson Crystallization Temperature of Biodiesel". *JAOCS*. Vol. 72. 1995. 1150-1162.
6. R. O. Dunn, M. Shockley, M. Bagby. "Improving the low temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters". *JAOCS*. Vol. 73. 1996. pp. 1719-1728.
7. G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl. *The Biodiesel Handbook*. Champaign. 1st. ed. AOCS Press. 2005. pp. 76-122.
8. I. Lee, L. A. Johnson, E. G. Hammond. "Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate". *JAOCS*. Vol. 73. 1996. pp. 631-636.
9. M. E. Gonzalez. "Winterization of waste cooking oil metil ester to improve cold temperature fuel properties". *Fuel*. Vol. 81. 2002. pp. 33-39.
10. C. Y. May. "Key fuel properties of palm oil alkyl esters". *Fuel*. Vol. 84. 2005. pp. 1717-1720.
11. M. Grabosky, R. McCormick. "Combustion of Fat and Vegetable Oils Derived Fuels in Diesel Engines". *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. 24. 1998. pp. 125-164.
12. P. N. Benjumea, J. R. Agudelo, G. J. Cano. "Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel" *Scientia et Technica*. Vol. X. 2004. pp. 169-175.
13. Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Territorial – Ministerio de Minas y Energía, 2005. *Resolución No. 1289 de septiembre 7 de 2005*. Bogotá D. C.