



# Confronto metodiche per la determinazione dei contaminanti nel biodiesel

Unichim 19 Novembre 2014

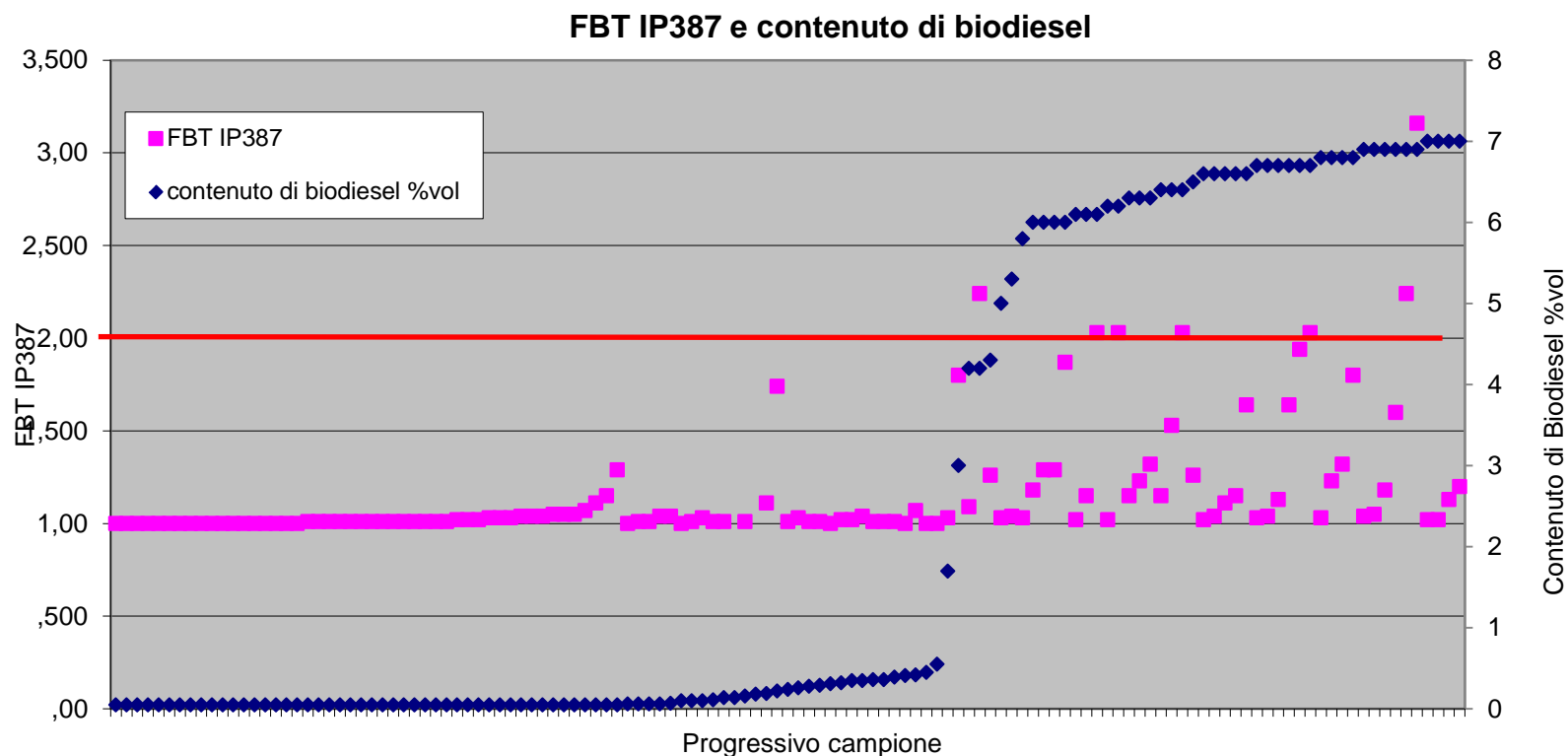
Cinzia Passerini

Elena Rebesco

[eni.com](http://eni.com)

# Introduzione

- Negli ultimi anni sono stati riscontrati problemi di driveability o fermi auto a causa della perdita di potenza, causata dal blocco del filtro auto, anche a temperature superiori al Cloud Point



# Introduzione

---

Risulta sempre più importante il controllo delle caratteristiche di filtrabilità del FAME:

- Sono fondamentali i controlli del FAME in ingresso alla raffineria/deposito
- E' importante avere un metodo preciso e veloce per determinare la filtrabilità del FAME e per **prevedere il suo comportamento una volta miscelato in gasolio**



## Alcune considerazioni sui test disponibili

---

Ad oggi la filtrabilità del biodiesel può essere verificata con i seguenti test:

- **Total Contamination EN12662:2014**
  - Il metodo è stato recentemente aggiornato. Sono già stati segnalate delle criticità
- **Cold Soak Filter Blocking Tendency**
  - E' attualmente studiato dal gruppo europeo WG31
  - Metodo IP387 disponibile (non prevede il cold soak)
- **Separazione per centrifugazione ASTM D2709**
  - Anche se non applicabile al biodiesel, utilizzato nei nostri laboratori ha dato buone indicazioni riguardanti la presenza di impurezze nel FAME



**EN12662**  
**Determinazione della contaminazione**  
**nei distillati medi**

# Total Contamination EN12662

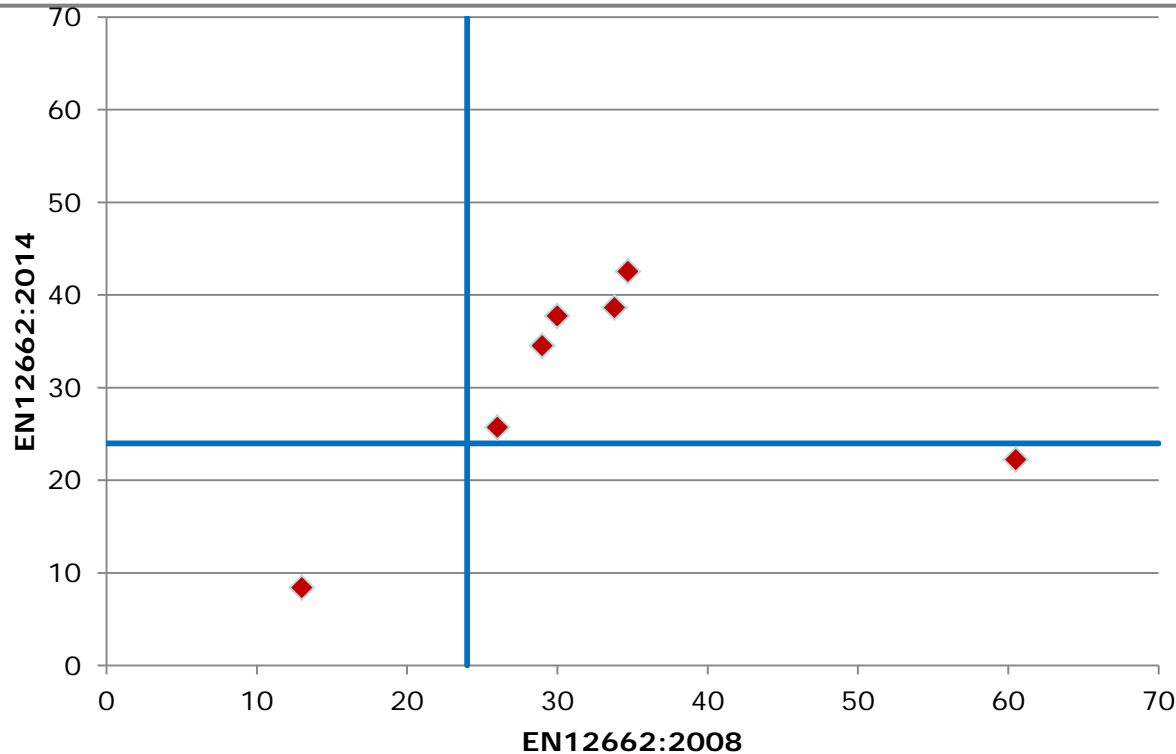
- Il metodo è stato aggiornato nel 2014, senza alcuna modifica della specifica del biodiesel EN14214
- All'incontro del WG 24 a Helsinki è stato raggiunto un accordo per introdurre il "Tempo max di filtrazione" nella specifica EN14214
- Non è facilmente applicabile al controllo in accettazione perché non veloce

	EN12662:2008	EN12662:2014	
	Gasolio B5 e B100*	gasolio	biodiesel
Quantitativo campione	800 ml	300 ml	300 ml
Pretrattamento FAME	no	----	Diluizione 1:1 3eptano/1xilene
Campo di applicabilità mg/kg	da 6 a 30	da 12 a 30	da 12 a 30
Tempo di esecuzione	Non indicato	Interrompere dopo 30 minuti	Interrompere dopo 30 minuti
Ripetibilità a 24 mg/kg	2.4 mg/kg	3.2 mg/kg	3.2 mg/kg
Riproducibilità a 24 mg/kg	7.2 mg/kg	8.1 mg/kg	8.1 mg/kg

\* Sono segnalati nel metodo problemi di applicabilità al B100



## Confronto EN12662:2008 e EN12662:2014 su B100



- A livello europeo non è stato fatto uno studio di correlazione tra i due metodi
- Ritorni dal campo lamentano una maggior severità della nuova versione
- A seconda della composizione del FAME, sembra esserci una diversa risposta di filtrabilità nell'applicazione dei due metodi
- E' stato istituita una task force (JWG1 e WG31) per analizzare il problema




## Confronto EN12662:2008 e EN12662:2014 su gasolio B7

Non sono stati segnalati problemi nell'applicazione del nuovo metodo al **gasolio**.

Alcuni dati su gasoli commerciali mostrano però la minor severità della nuova versione del metodo EN12662:2014.

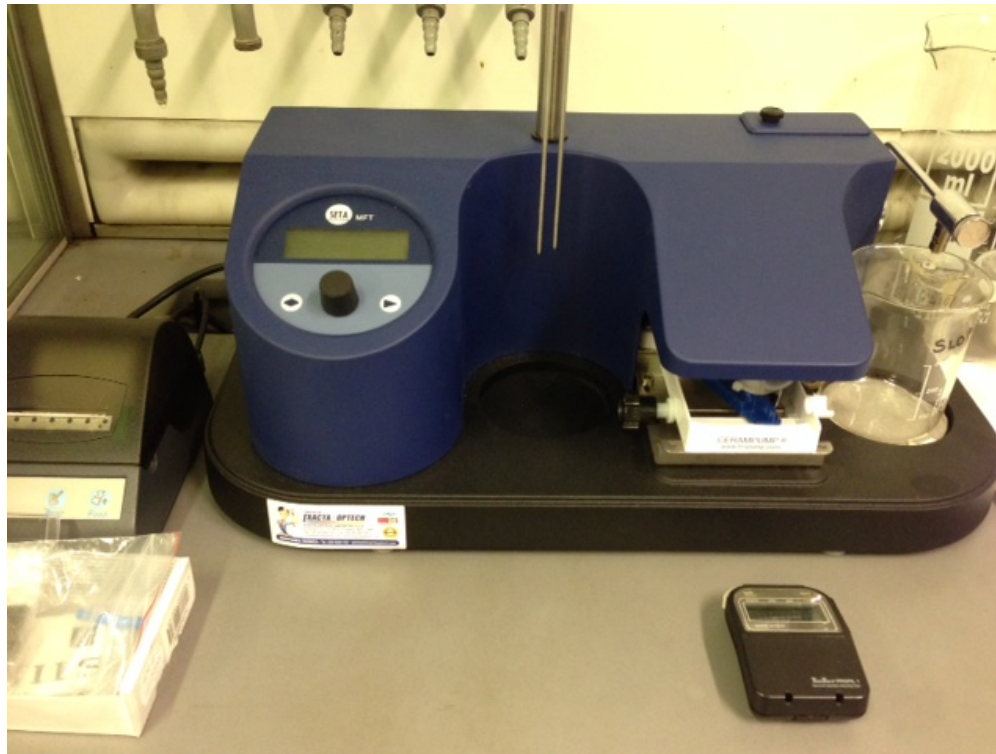
Contaminanti EN 12662:2008 Gasoli che non hanno terminato la prova	
Contaminanti (mg/Kg)	ml filtrati
4.1	766
5.2	609
6.6	689
7.0	661
7.1	612
17.2	550



Questi gasoli non  
desterebbero sospetti  
con EN12662:2014  
(filtra 300 ml)

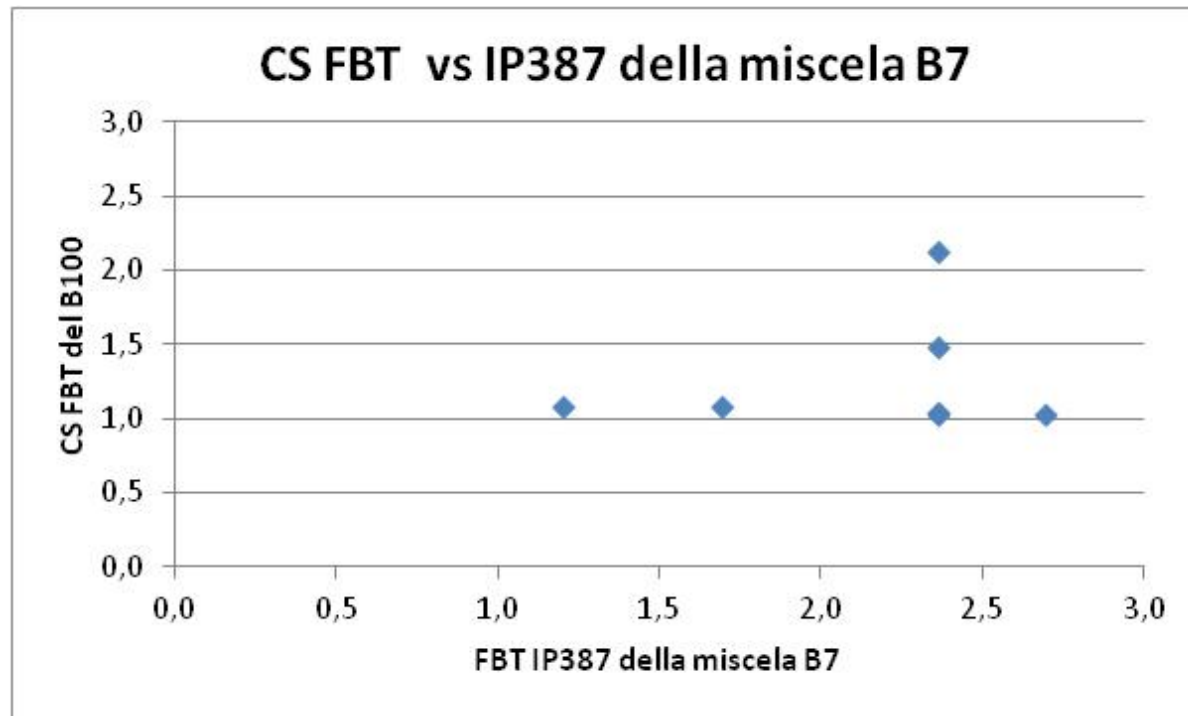


## Filter Blocking Tendency



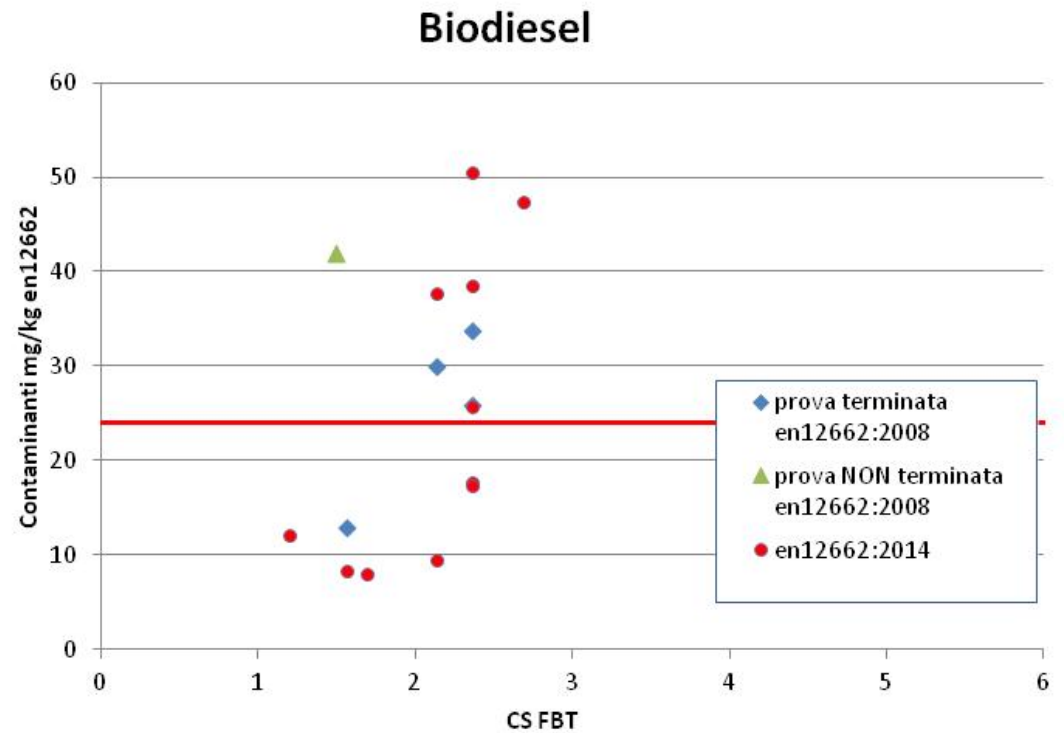
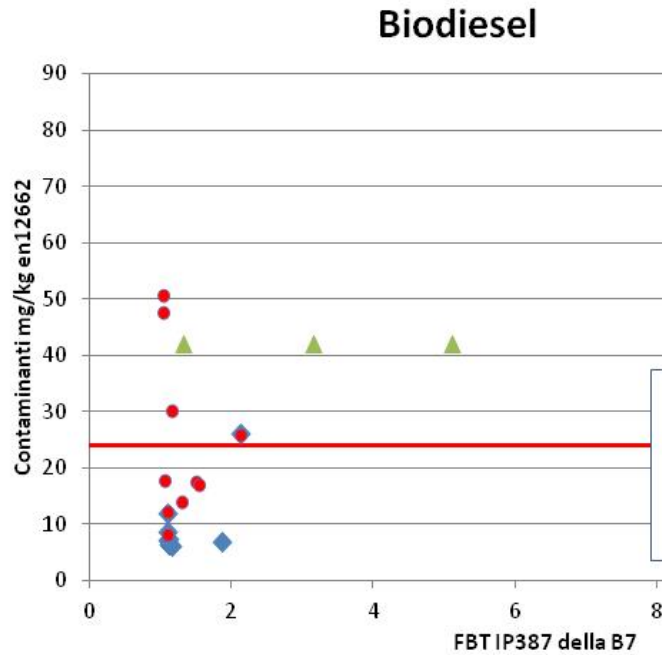
## Filter Blocking Tendency

- Il metodo IP387 è di veloce applicazione. FBT IP387 del gasolio correla molto bene con i problemi di intasamento filtri rilevati su campo
- Il metodo europeo con cold soak misura caratteristiche diverse, ma non è di veloce applicazione



# FBT e Contaminanti totali

- FBT e contaminanti totali misurano caratteristiche diverse che influenzano la filtrabilità del prodotto

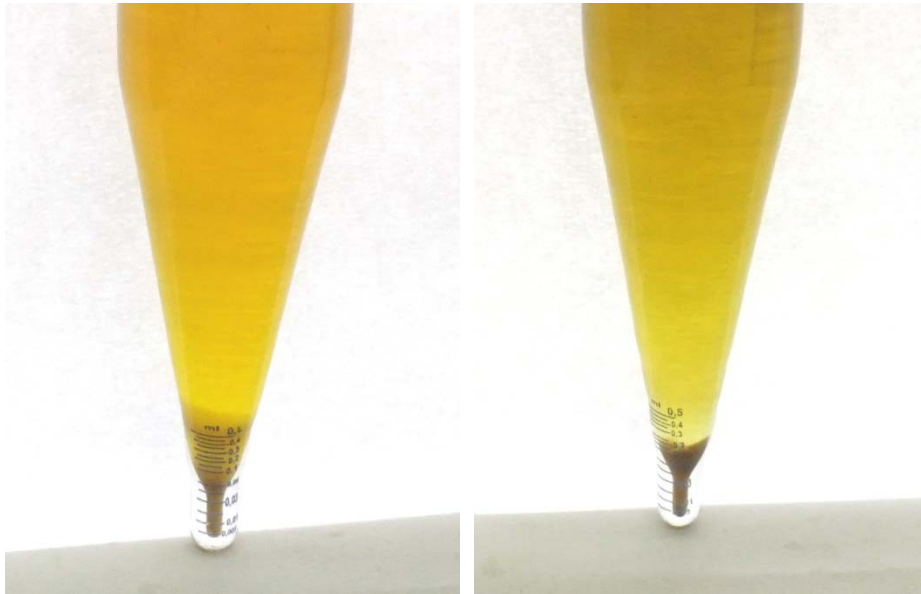


## Acqua e sedimenti ASTM D2709

## Acqua e sedimenti per centrifugazione ASTM D2709

---

- La centrifugazione ASTM D2709 si è mostrata un metodo veloce per determinare la presenza di impurezze nel biodiesel, come polimeri e/o componenti di minor entità (es. Sterol Glucosidi)



## ASTM D2709: separazione dell'acqua?

---

- ASTM D2709 misura "acqua e sedimenti". Per i campioni di biodiesel, se il contenuto di acqua è entro i limiti di specifica (max 0,05%), l'acqua non precipita



FAME tal quale  
ASTM D2709, ppm vol                    500  
EN12662:2008 mg/kg                    85,1  
Water ISO12937 mg/kg                    460



FAME + 1000 mg/kg acqua



## Mini RR

---

- Poichè il metodo ASTM D2709 non è applicabile al biodiesel, abbiamo effettuato un mini "Proficiency Test" per determinarne la precisione

	Low Level	High Level
LAB1	<0.005	0.040
LAB1	<0.005	0.030
LAB2	<0.005	0.014
LAB2	<0.005	0.015
LAB3	<0.005	0.025
LAB3	<0.005	0.020
LAB3	<0.005	0.020
LAB4	0.005	0.020
LAB4	0.005	0.010
LAB5	<0.005	0.030
LAB5	<0.005	0.020
LAB6	<0.005	0.005
LAB6	<0.005	0.050
LAB7	<0.005	0.020
LAB7	<0.005	0.030
LAB8	0.005	0.025
LAB8	0	0.015

- Basso livello di contaminanti
  - I dati sono concordanti
- Alto livello di contaminanti
  - Media = 0.023 %vol
  - Stima di r&R (per pochi laboratori)
    - ✓  $r = 0.019$
    - ✓  $R = 0.031$
- ✓ Anche se la ripetibilità e la Riproducibilità del metodo sono elevate, si riescono a discriminare biodiesel senza contaminanti





# Conclusioni

---

- Viste le problematiche che stanno emergendo in Europa relative alla filtrabilità dei gasoli su vettura, è necessario individuare una prova **veloce** che misuri la filtrabilità del biodiesel prima che venga utilizzato nelle miscele
- FBT IP 387 o centrifuga ASTM D2709 possono essere test veloci indicativi
- E necessario individuare anche prove di filtrabilità sul gasolio finito che garantiscano l'utente finale



---

*Grazie per l'attenzione !*



eni