



Approfondimento su B100 per applicabilità in Cold Country

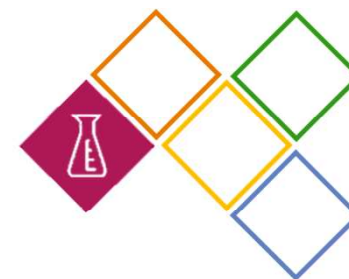
Viviana Berto
Milena Mantarro

Plenaria Unichim - 20 Aprile 2023





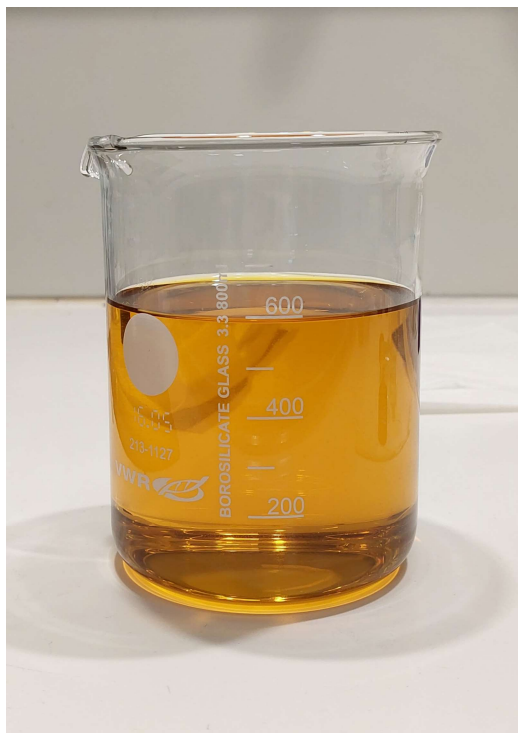
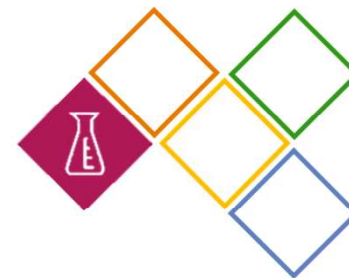
B100...in breve



- Il B100 è un carburante di 1° generazione, ottenuto da fonti rinnovabili attraverso un processo di transtereficazione di oli vegetali e risponde alla norma CEN standard **EN 14214:2012+A2:2019** per l'impiego su motori.
- Il biodiesel da colza (Rapeseed Methyl Ester) risulta “idoneo” nell'utilizzo diretto nei veicoli, anche per le sue proprietà a freddo.
- Forte input europeo per l'impiego del B100 in veicoli pesanti, per l'agricoltura, per il trasporto pubblico e non solo...in crescita le liste di motori approvati per B100.
- L'Europa ha recentemente inserito il B100 come “reference fuel” nel regolamento EU 582/2011 per quanto riguarda le emissioni dei veicoli pesanti Euro VI (Dicembre 2022)



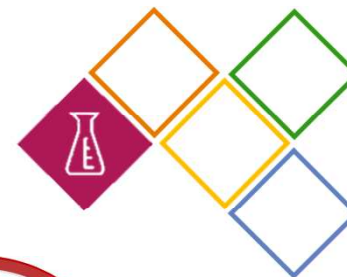
B100...potenziali problematiche



- SMGs (monogliceridi saturi C16/C18)
- SGs (Sterolglucosidi)
- Sali carbossilati
- By-products provenienti dall'ossidazione del biodiesel
- Contaminazione microbiologica – Acqua
- Sedimenti



B100...le conseguenze



Sporcamento e intasamento dei filtri allo stoccaggio

Occlusione dei filtri del carburante nei veicoli

Depositi nel sistema di iniezione

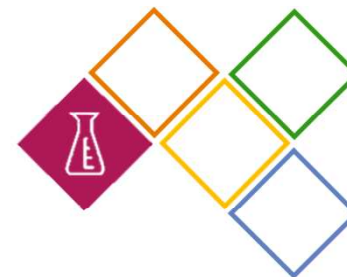
Sedimentazione degli esteri metilici sul fondo dei serbatoi

T > Cloud Point

T < Cloud Point



Studio sperimentale



Temperatura > Cloud Point

- IP387:2022 - Determination of filter blocking tendency
- IP618:2021 - Determination of cold filter blocking tendency
- SAE AS 4059 REV E - Aerospace Fluid Power - Cleanliness classification for hydraulic fluids

B100 A B100B B100C B100D B100E B100F

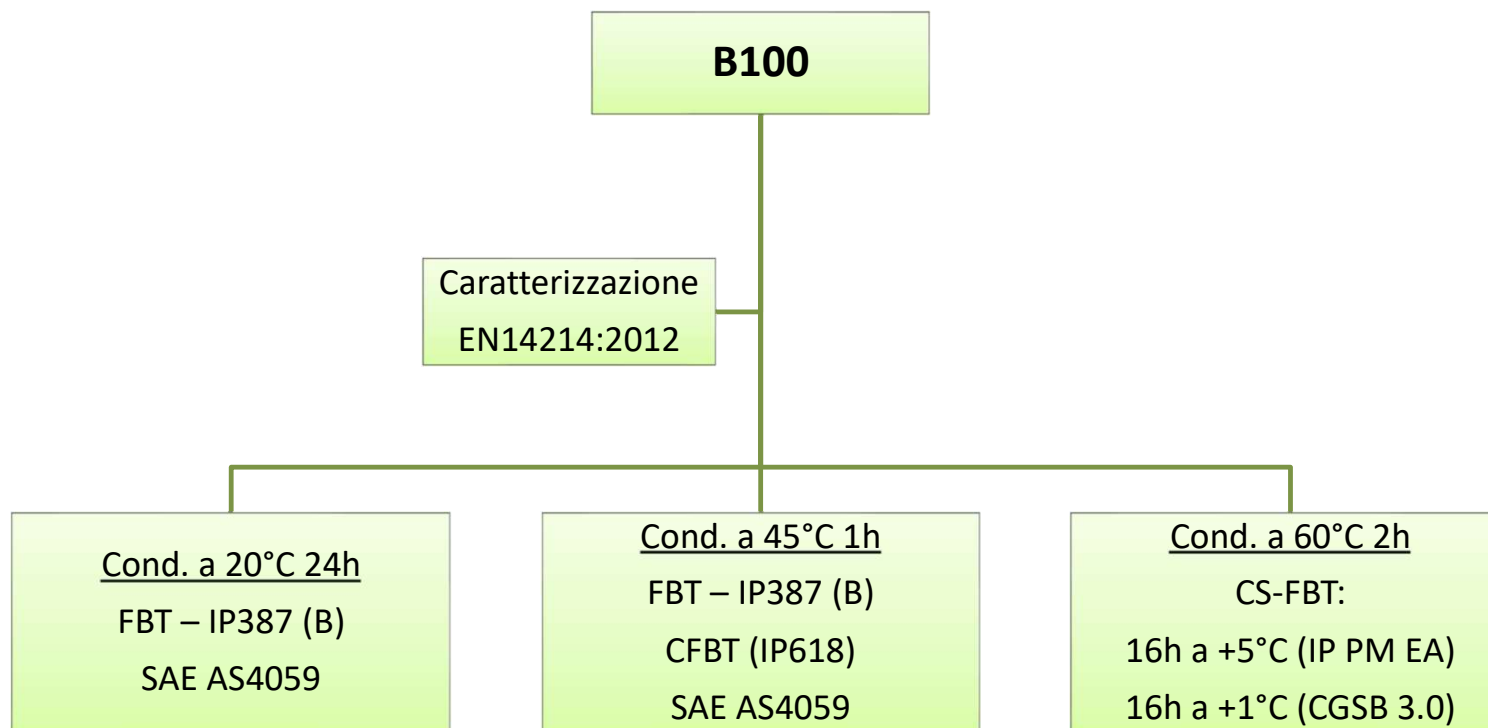
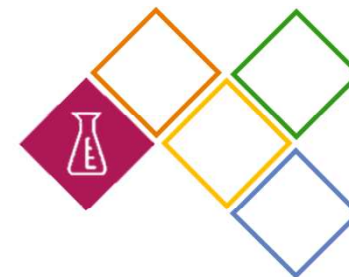
Temperatura < Cloud Point

- Short Sedimentation Test “modificato”

B100G B100H B100I B100L (CFPP<-20°C)

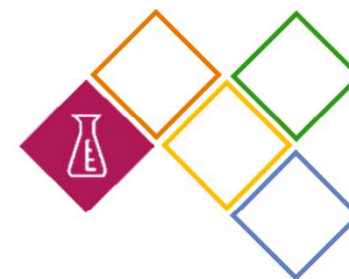


Sperimentazione 1: T>CP





FBT – Cold FBT



FBT – IP387 Procedura B

CFBT – IP618 (+3°C, -1°C)

$$FBT = \sqrt{1 + \left(\frac{P}{105}\right)^2}$$

PASS

$$FBT = \sqrt{1 + \left(\frac{300}{v}\right)^2}$$

FAIL

Ripetibilità (r) e Riproducibilità (R):

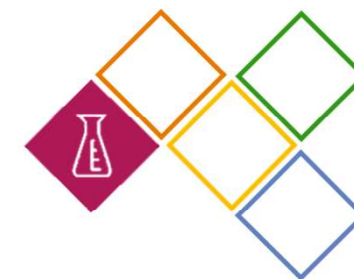
FBT (B): r: 0,0698 X² – R: 0,0616 X²

cFBT +3°C: r: 0,07374 X^{2,2} – R: 0,09827 X^{2,2}

cFBT -1°C: r: 0,08953 X^{1,7} – R: 0,1181 X^{1,7}



Caratterizzazione Biodiesel

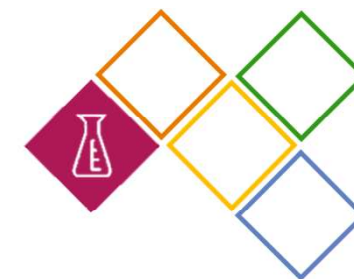


Test	Limit	B100 A	B100 B	B100 C	B100 D	B100 E	B100 F
Densità (15°C)	860 – 900 Kg/m ³	882,3	883,2	882,5	882,3	882,8	882,7
Viscosità (40°C)	3,50 – 5,00 mm ² /s	4,52	4,58	4,47	4,53	4,54	4,53
Acqua	max. 500 mg/kg	180	250	190	290	164	188
Total contamination	Max. 24 mg/kg	30,0	16,4	14,3	11,7	23,3	22,5
Stabilità ossidativa, 110°C	min. 8h	10,71	8,39	8,69	13,97	8,89	11,95
TAN	max. 0,5mgKOH/g	<0,10	0,45	0,27	0,10	0,36	0,38
CFPP	-	-16°C	-17°C	-16°C	-17°C	-17°C	-17°C
CP	-	-4°C	-3°C	-6°C	-3°C	-8°C	-8°C

Eccetto per il B100 A (out of spec per TC), non si evidenziano anomalie in accordo con la EN14214



Filter Blocking Tendency



FBT ≤ 1,41 (Pass)

Australia < 2,0 “well filterable”

UK: FBT ≤ 2,52 (limit)

Metodo	Pre-trattamento	B100 A	B100 B	B100 C	B100 D	B100 E	B100 F
FBT (IP387) – procedure B	20°C per 24h	10,05	2,52	1,11 (Pass)	5,10	3,48	6,08

FBT (IP387) – procedure B	45°C per 1h	1,09 (Pass)	1,18 (Pass)	1,07 (Pass)	1,26 (Pass)	2,24	5,10
---------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	------	------

Dopo annullamento della storia termica anche B100 A supera FBT (IP387)

CFBT

FBT (IP618) Filtrazione: +3°C	45°C per 1h	3,93	1,49	1,40 (Pass)	5,02	5,27	13,08
FBT (IP618) Filtrazione: -1°C		15,82	3,55	3,88	21,45	27,29	30,02

Indice della presenza di contaminati T dipendenti

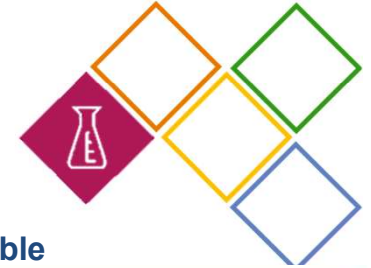
CS-FBT

IP PM EA/CEN N403	<ul style="list-style-type: none"> 60°C per 2h +5°C per 16h 	1,15 (Pass)	1,26 (Pass)	1,07 (Pass)	3,48	6,08	18,79
CGSB 3.0 No142	<ul style="list-style-type: none"> 60°C per 2h +1°C per 16h 	7,57	3,88	1,09 (Pass)	4,40	17,68	> 30,02

Risultati simili al cFBT IP 618



SAE AS 4059



ISO 4406
NAS 1638
SAE 4059



Laser particle counter

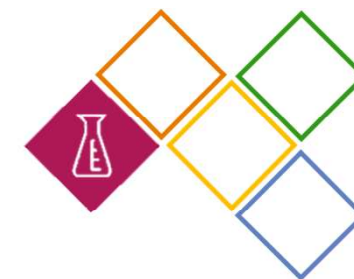
SAE AS4059 REV E Table

Maximum contamination limits, particles per 100ml						
MTD	>4µm(c)	>6µm(c)	>14µm(c)	>21µm(c)	>38µm(c)	>70µm(c)
Size Code	A	B	C	D	E	F
000	195	76	14	3	1	0
00	390	152	27	5	1	0
0	780	304	54	10	2	0
1	1,560	609	109	20	4	1
2	3,120	1,220	217	39	7	1
3	6,250	2,430	432	76	13	2
4	12,500	4,860	864	152	26	4
5	25,000	9,730	1,730	306	53	8
6	50,000	19,500	3,460	612	106	18
7	100,000	38,900	6,920	1,220	212	32
8	200,000	77,900	13,900	2,450	424	64
9	400,000	156,000	27,700	4,900	848	128
10	800,000	311,000	55,400	9,800	1,700	256
11	1,600,000	623,000	111,000	19,600	3,390	512
12	3,200,000	1,250,000	222,000	39,200	6,780	1,024

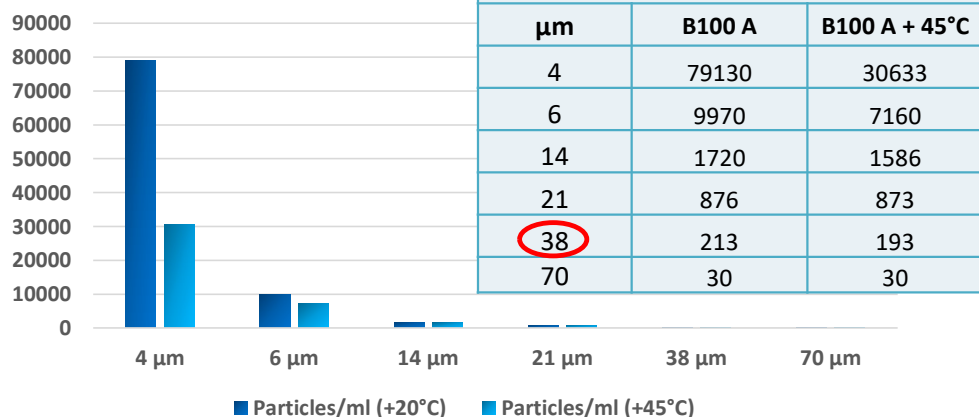
Classe 4 corrisponde alla classificazione ISO 4406: 18/16/13



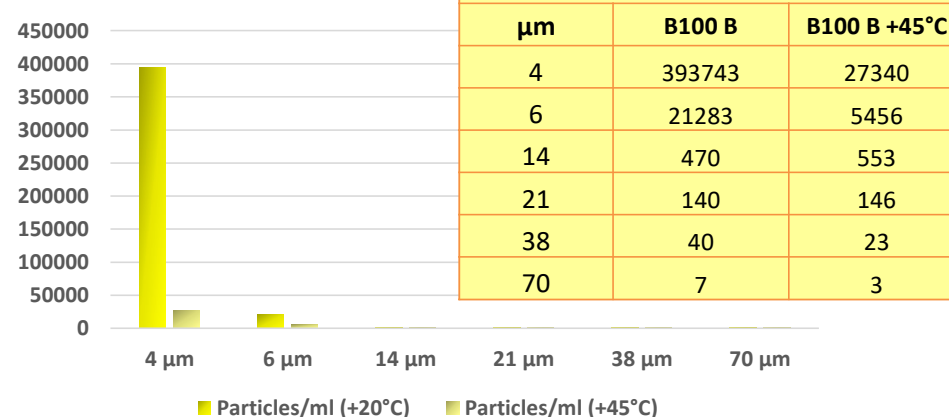
Biodiesel Particles Contamination



B100 A



B100 B

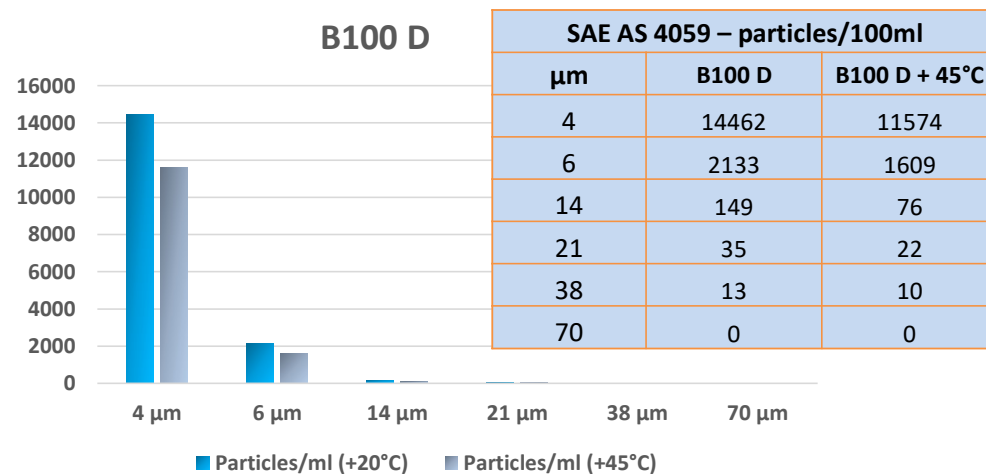
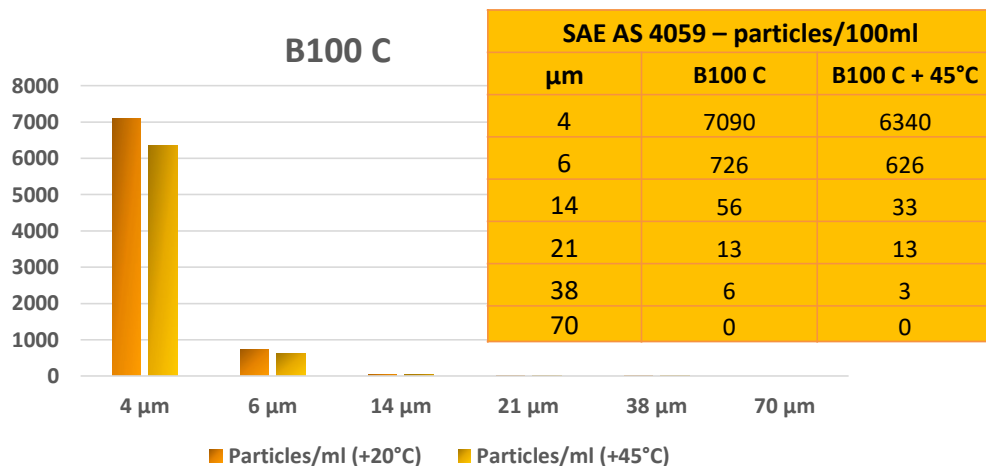
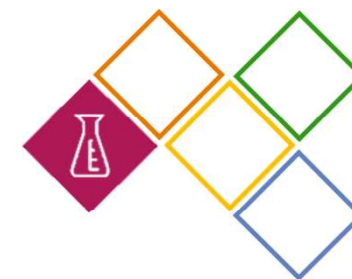


Metodo	Linea guida	B100 A +20°C	B100 A +45°C
SAE AS 4059 Code	-	8	7
FBT – Procedure B	max. 2,52 (UK)	10,05	1,09
Total Contamination	max. 24 mg/kg	30 mg/kg	

Metodo	Linea guida	B100 B +20°C	B100 B +45°C
SAE AS 4059 Code	-	9	6
FBT – Procedure B	max. 2,52 (UK)	2,52	1,18
Total Contamination	max. 24 mg/kg	16,4 mg/kg	



Biodiesel Particles Contamination

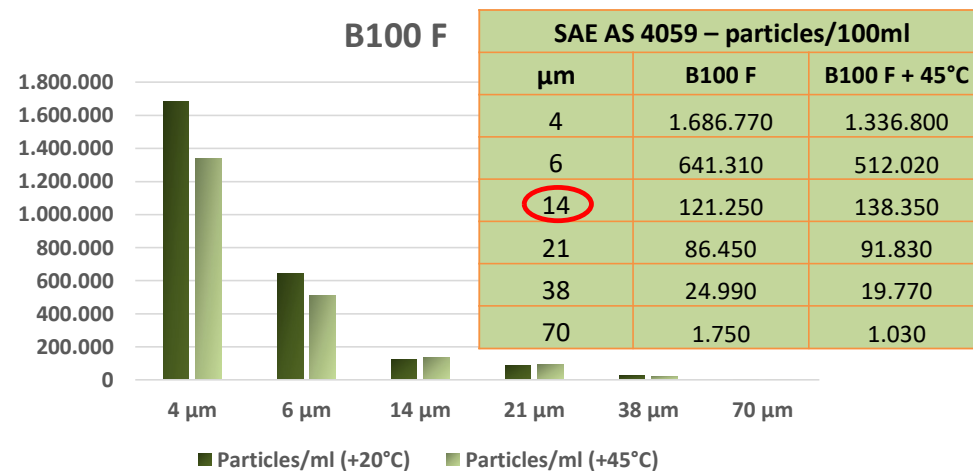
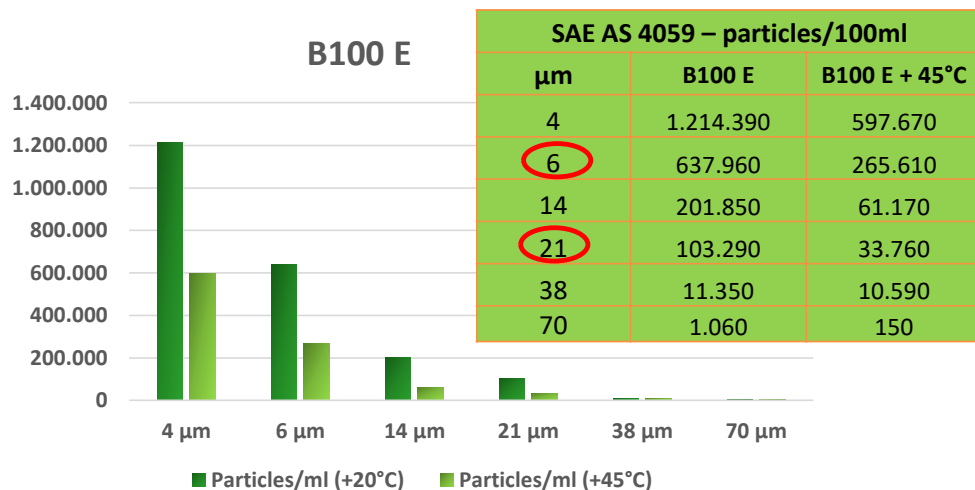
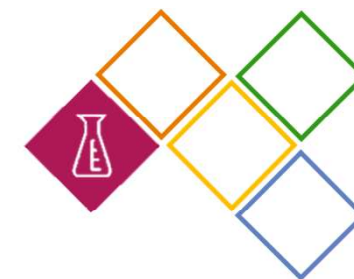


Metodo	Linea guida	B100 C +20°C	B100 C +45°C
SAE AS 4059 Code	-	4	4
FBT – Procedure B	max. 2,52 (UK)	1,11	1,07
Total Contamination	max. 24 mg/kg	14,3 mg/kg	

Metodo	Linea guida	B100 D +20°C	B100 D +45°C
SAE AS 4059 Code	-	5	4
FBT – Procedure B	max. 2,52 (UK)	5,10	1,26
Total Contamination	max. 24 mg/kg	11,7 mg/kg	



Biodiesel Particles Contamination

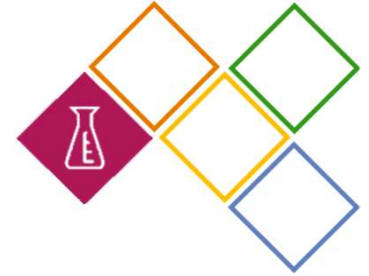


Metodo	Linea guida	B100 E +20°C	B100 E +45°C
SAE AS 4059 Code	-	12	12
FBT – Procedure B	max. 2,52 (UK)	3,48	2,24
Total Contamination	max. 24 mg/kg	23,3 mg/kg	

Metodo	Linea guida	B100 F +20°C	B100 F +45°C
SAE AS 4059 Code	-	12	12
FBT – Procedure B	max. 2,52 (UK)	6,08	5,10
Total Contamination	max. 24 mg/kg	22,5 mg/kg	



Osservazioni

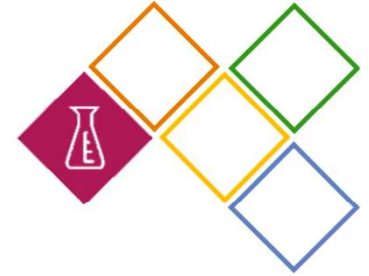


- Per $T > CP$ non vi sono linee guida per investigare il comportamento del B100 in termini di filtrabilità a freddo ($0^{\circ}\text{C} < T_{stoc} < 10^{\circ}\text{C}$)
- CFBT (IP618) potrebbe essere esteso anche al B100 (RME) per predire il comportamento a freddo.
- I dati di CS- FBT sono confrontabili con i valori di CFBT (IP618) seppur quest'ultimi risultano più conservativi.
- La conta particellare, SAE AS4059, è una tecnica rapida cost/effective in grado di fotografare la contaminazione del B100, ma è necessario definire dei Cleanliness Standards.
- Il miglioramento della conta particellare per effetto del trattamento termico si traduce in un miglioramento della filtrabilità (FBT)

**I campioni di B100 modificano il proprio comportamento in funzione
della storia termica e del trattamento a cui sono sottoposti**



Sperimentazione 2: $T < CP$

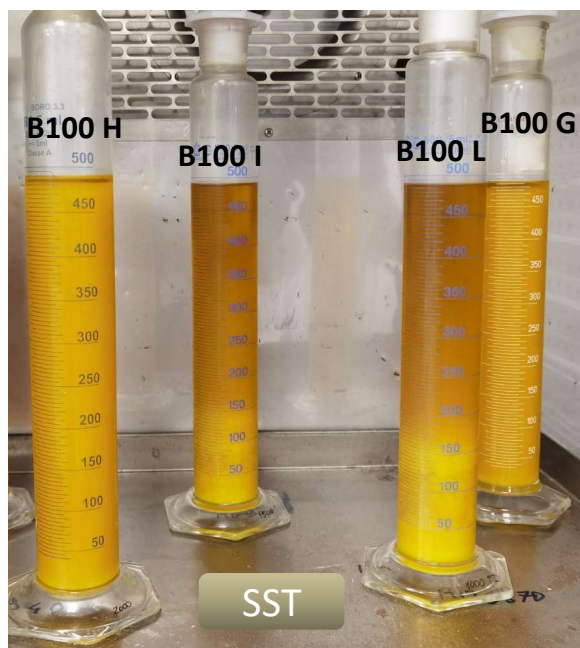


Simulazione di laboratorio del comportamento allo stoccaggio del B100 in condizioni climatiche “severe”:

Procedura

- Cold Soak del biodiesel a -15°C per 16h in una camera termostatica
- Separazione delle due fasi: bottom e top
- Condizionamento delle fasi separate a 40°C per 2h
- Caratterizzazione del **bottom** e **top** in termini di:
 - ✓ CFPP e CP KS
 - ✓ Distribuzione degli acidi grassi
 - ✓ Curve di viscosità da $+20^{\circ}\text{C}$ a -20°C





Cold Soak @-15°C per 16h

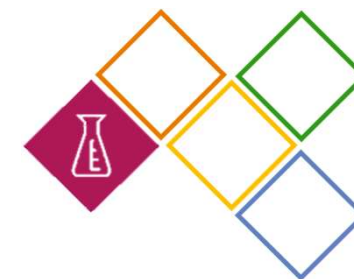
LINEA GUIDA:
 Δ CFPP e Δ CP: 2/3°C

Biodiesel	CFPP (°C)	CFPP-KS		
		Bottom	Top	Δ CFPP
B100 G	-24°C	-24°C	-25°C	1
B100 H	-25°C	-25°C	-26°C	1
B100 I	-25°C	-16°C	-26°C	10
B100 L	-28°C	-17°C	-30°C	13

Biodiesel	CP (°C)	CP-KS		
		Bottom	Top	Δ CP
B100 G	-5°C	-6°C	-7°C	1
B100 H	-5°C	-5°C	-7°C	2
B100 I	-6°C	+1°C	-8°C	9
B100 L	-7°C	+1°C	-10°C	11



Distribuzione degli Acidi Grassi



	B100 G		B100 H	
	BOTTOM	TOP	BOTTOM	TOP
Miristico	0,1	0,1	0,1	0,1
Palmitico	7,0	7,7	5,3	6,0
Palmitoleico	0,4	0,5	0,3	0,3
Stearico	2,6	2,7	2,0	2,2
Oleico	47,1	43,9	55,4	50,1
Linoleico	25,4	25,0	23,7	25,8
Linolenico	13,3	15,1	10,3	11,9
% Saturi	9,7	10,5	7,4	8,3
% Insaturi	86,2	84,5	89,7	88,1

Δ Saturi ≤ 0,9

	B100 I		B100 L	
	BOTTOM	TOP	BOTTOM	TOP
Miristico	0,1	0,1	0,1	0,1
Palmitico	8,1	7,1	10,5	7,1
Palmitoleico	0,3	0,5	0,5	0,5
Stearico	2,9	2,6	4,3	2,5
Oleico	54,0	44,2	40,4	44,4
Linoleico	21,7	23,7	22,6	23,9
Linolenico	9,4	16,4	14,9	16,1
% Saturi	11,1	9,8	14,9	9,7
% Insaturi	85,4	84,8	78,4	84,9

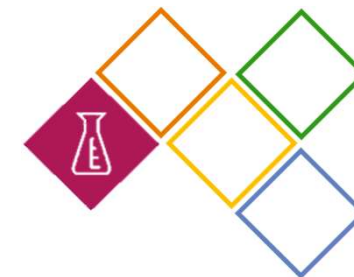
Δ Saturi ≥ 1,3

5,2

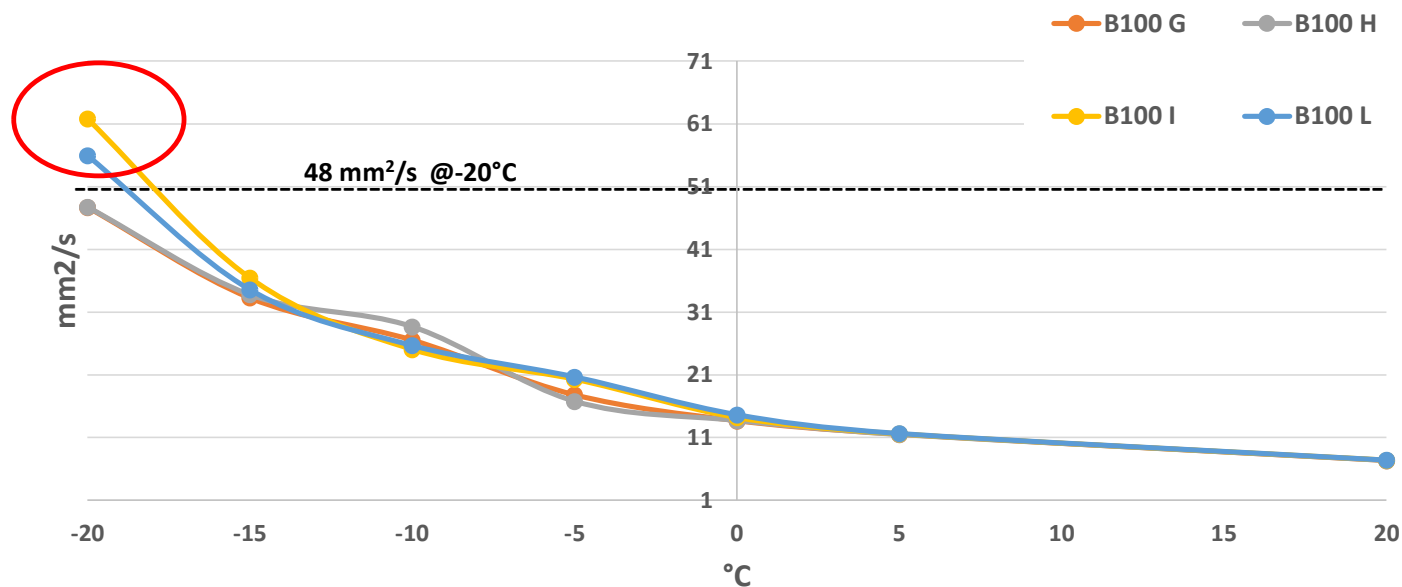




Curva di viscosità



Focus su Fase Bottom:

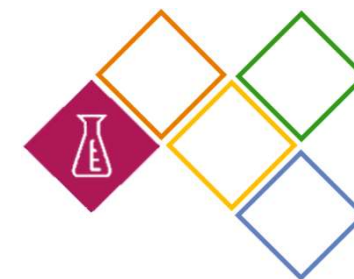


Viscosità B100 (CFPP<-20°C): 48 mm²/s @-20°C

LIMITE AMMESSO da EN12214:2012 per evitare danni al sistema di iniezione



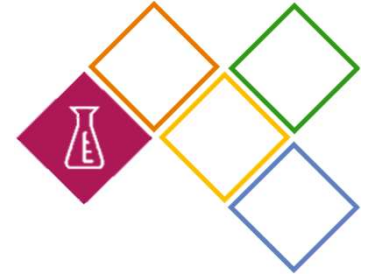
Osservazioni



- Per $T < CP$ il B100 (RME) può presentare problematiche di disomogeneità evidenti durante i prolungati stoccaggi a basse T
- La norma europea EN12214:2012 fa riferimento alla determinazione della viscosità a -20°C per B100 con $CFPP < -20^{\circ}\text{C}$ per utilizzo del B100 in motori ad iniezione

“....If CFPP is -20°C or lower, the viscosity shall be measured at -20°C . The measured value shall not exceed $48 \text{ mm}^2/\text{s}$. In this case, the standard test methods are applicable without the precision data owing to non-Newtonian behaviour in a two-phase system...”

I campioni di B100 se non opportunamente trattati con adeguati MDFI possono dare problemi allo stoccaggio ed al sistema di iniezione dei motori Euro VI



THANK YOU

Our team of specialists will guide you through CHIMEC's world and vision

www.chimec.com

oilfield ▪ process ▪ fuel additives ▪ water ▪ decontamination