

EFFECTO DE LOS ADITIVOS OXIGENADOS EN LAS PROPIEDADES DE LOS GASÓLEOS DE AUTOMOCIÓN

Sandra España Gutiérrez^[*], María Belén Folgueras Díaz^[], Félix Gómez Cuenca^[**]**

[*] Alumno; [] Tutor**

UO212022@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

Con el fin de mejorar las propiedades de los gasóleos, se suelen emplear aditivos oxigenados. Los aditivos oxigenados más utilizados en los gasóleos de automoción son metil ésteres derivados de aceites vegetales. También se emplean otros tipos de aditivos como los alcoholes y los éteres.

La presencia de oxígeno en estos aditivos mejora la combustión del gasóleo, por lo que se reducen los inquemados y las emisiones de partículas, monóxido de carbono e hidrocarburos. Sin embargo, su empleo también puede presentar inconvenientes, dado que dichos aditivos pueden alterar las propiedades del gasóleo provocando, entre otras modificaciones, una reducción del número de cetano.

Aunque existen varios estudios sobre la influencia de estos aditivos en el funcionamiento de los motores de encendido por compresión, hay pocos trabajos que se centren en su influencia sobre las propiedades combustibles del gasóleo. Así, en este Trabajo Fin de Máster se estudiaron los tipos de compuestos oxigenados que se añaden a los gasóleos y su efecto sobre los mismos. Además, se estudió el efecto del butanol sobre las propiedades de un gasóleo base.

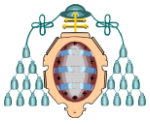
Se determinaron las propiedades de la mezcla gasóleo - butanol con un 4% en peso de oxígeno

comparándolas con las del gasóleo base. Se observó que la mezcla presenta menor densidad y viscosidad que el gasóleo, reduciéndose estos valores en un 0,2% y 13,7%, respectivamente, y mayor volatilidad a bajas temperaturas (< 230°C). La modificación de estas tres propiedades no afecta sustancialmente a la calidad de la mezcla. Sin embargo, también se produce una reducción del número de cetano, lo que tiene un impacto negativo sobre el funcionamiento del motor. Finalmente, se ha visto que el punto de inflamación de la mezcla disminuye respecto al gasóleo base, mientras que se produce un aumento del punto de enturbiamiento y del punto de obstrucción del filtro en frío.

ABSTRACT

In order to improve the properties of diesel fuel, oxygenated additives are often used. Oxygenated additives commonly used in diesel fuel are methyl esters derived from vegetable oils. Other additives such as alcohols and ethers are also used too.

The presence of oxygen in these additives improve the combustion of diesel fuel, so that the unburnt fuel and particulate emissions, carbon monoxide and hydrocarbons are reduced. However, their use may also have drawbacks, because these additives may change the



properties of the base diesel, among other changes, it can reduce cetane number.

Although there are several studies on the influence of these additives in compression-ignition engine performance, there are few studies that focus on their influence on the properties of diesel. So, in this Master's Thesis, the types of oxygenated compounds which are added to diesel fuel and their effect on diesel properties are studied. Furthermore, the effect of butanol on the properties of a base diesel fuel is studied.

The properties of diesel - butanol blends with 4 wt.% of oxygen were determined comparing them with base diesel fuel. It was observed that the mixture has a lower density and viscosity than diesel, these values were reduced by 0,2% and 13,7% respectively, and higher volatility at low temperatures (<230°C). The modification of these three properties does not affect the quality of the blend substantially. However, cetane number was reduced, which has a negative impact on engine operation. Finally, it has been seen that the flash point of the blend is lower than that of the base diesel fuel, while cloud point and cold filter plugging point are higher than those of the base diesel fuel.

INTRODUCCIÓN

El gasóleo es una mezcla de hidrocarburos líquidos con una densidad aproximadamente de 830 kg/m³, y un poder calorífico aproximado de 43 MJ/kg. Se obtiene a partir de la destilación fraccionada del petróleo, y su composición general es de un 75 % de hidrocarburos saturados (fundamentalmente parafinas) y un 25 % de hidrocarburos aromáticos (naftalenos y alquilbencenos) [1].

El gasóleo es el combustible que se emplea en los motores Diesel [1]. Con el fin de mejorar las propiedades de los gasóleos, se suelen emplear aditivos oxigenados [2]. Todavía necesita profundizarse en el estudio del efecto de estos aditivos sobre el gasóleo, por lo que las publicaciones recientes analizan cuáles son sus efectos en los motores Diesel, encontrando varias ventajas notables [3]. Sin embargo, algunos autores sostienen que la adición de cualquier aditivo oxigenado en proporciones de más de un 5% constituye un coste no asumible para el gasóleo [3].

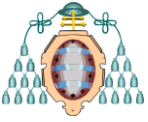
1. DEFINICIONES PREVIAS

Las especificaciones de los gasóleos para España vienen recogidas en el Boletín Oficial del Estado (Real Decreto 1088/2010). Para los gasóleos de automoción (clase A), se establecen límites para diferentes características como son: número de cetano, índice de cetano, densidad a 15°C, contenido en hidrocarburos policíclicos aromáticos, contenido en azufre, viscosidad cinemática a 40 °C, punto de inflamación, y otras especificaciones referentes al punto de obstrucción del filtro frío, residuo carbonoso, lubricidad y contenido en agua, entre otros [4].

- **Densidad.** La densidad se define como la masa por unidad de volumen a una determinada temperatura, y se expresa generalmente en kg/m³. La densidad del gasóleo determina la cantidad de combustible inyectado al motor. En principio, cuanto mayor es la densidad del combustible mayor es la potencia que proporciona el motor [5], ya que la potencia del motor está directamente relacionada con el contenido de energía de un combustible [6].

El RD 1088/2010, establece unos límites de densidad a 15 °C comprendidos entre 820 y 845 kg/m³.

- **Número de cetano (NC) e Índice de cetano (IC).** Ambos parámetros sirven para determinar la calidad de la ignición de un gasóleo, es decir, indican la tendencia a la auto-ignición de un combustible para motores de encendido por compresión [6]. Al cetano (n-hexadecano) se le asigna un valor de NC = 100, mientras que al el α -metilnaftaleno, se le asigna NC = 0 [7]. El número de cetano se determina experimentalmente en un motor monocilíndrico estandarizado. Cuanto mayor sea el número de cetano, menores son los tiempos de retardo del encendido y, por tanto, mayor es el tiempo disponible para la combustión [5]. Es decir, interesan números de cetano elevados para que el retardo del encendido no sea demasiado largo, ya que de ser así, se produciría una combustión incompleta del combustible, obteniéndose una potencia baja, y formándose partículas con la



consecuente generación de ruido y desgaste de los elementos que conforman el motor [5].

Por otra parte, el cálculo del IC se puede realizar mediante la siguiente fórmula (ISO 4264):

$$IC = 45,2 + 0,089 2 T_{10N} + (0,131 + 0,901B) T_{50N} + (0,052 3 - 0,42B) T_{90N} + 0,000 49 (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2$$

siendo:

$T_{10N} = T_{10} - 215$; $T_{50N} = T_{50} - 260$; $T_{90N} = T_{90} - 310$; T_{10} : temperatura correspondiente al 10 % (V/V) de destilado, en °C; T_{50} : temperatura correspondiente al 50 % (V/V) de destilado, en °C; T_{90} : temperatura correspondiente al 90 % (V/V) de destilado, en °C; $B = [\exp(-0,0035D_N)] - 1$; $D_N = D - 850$; D : densidad a 15 °C, en kg/m³.

El número de cetano de los gasóleos comerciales varía en un rango comprendido entre 35 y 55 [8]. Los gasóleos con alto contenido en n-parafinas tienen un número de cetano elevado debido a que la combustión es más rápida como consecuencia de mecanismos en los que intervienen radicales libres, mientras que, en el otro extremo, gasóleos con elevados contenidos en aromáticos tienen un número de cetano bajo como consecuencia de que sus estructuras en anillo son muy estables y requieren elevadas temperaturas y presiones para que se pueda iniciar la ignición [8].

- **"Flash Point" o Punto de Inflamación.** El punto de inflamación es la temperatura mínima a la cual un líquido inflamable desprende el vapor suficiente que permite formar una mezcla inflamable con el aire que lo rodea o en el interior de un recipiente [8]. Según el RD 1088/2010, éste debe ser superior a 55 °C.

- **Viscosidad.** Se entiende por viscosidad de un combustible a la resistencia que opone éste frente a esfuerzos cortantes [9]. Esta característica tiene efectos inmediatos sobre la pulverización del combustible en el sistema de inyección y en los orificios de la tobera. No interesa que la viscosidad sea ni demasiado baja ni demasiado alta. Una viscosidad baja favorece el flujo, pero puede producir fugas en la bomba del combustible y en el inyector; mientras que una viscosidad muy elevada perjudica a la atomización del combustible [9]. Según el RD 1088/2010, la viscosidad cinemática de los gasóleos de automoción (clase

A) a 40°C debe estar comprendida entre 2 y 4,5 mm²/s.

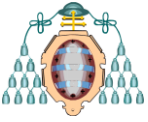
- **Destilación.** La destilación ASTM mide el porcentaje de gasóleo que se evapora a diferentes temperaturas. El resultado del ensayo es una curva temperatura/porcentaje evaporado obtenida en condiciones estandarizadas. El RD 1088/2010 establece un límite mínimo en 250°C para un 65 % de destilado, y unos límites máximos en 350 y 360°C para un 85 y un 95 % de destilado, respectivamente.

- **Punto de enturbiamiento.** Es la temperatura a la que se producen los primeros cristales de parafinas debido a la solidificación de las mismas, lo que confiere una apariencia turbia al combustible. Esta solidificación reduce el diámetro de los conductos del sistema de inyección de combustible, lo que puede ocasionar atascos y pérdidas de presión. El RD 1088/2010 establece límites máximos de 0 °C en invierno y de 6 °C en verano.

- **Punto de obstrucción del filtro en frío (POFF).** Representa la temperatura más baja a la que un volumen dado de combustible todavía pasa a través de un dispositivo estandarizado de filtración en un tiempo especificado y bajo ciertas condiciones. Por tanto, indica la temperatura por debajo de la cual el combustible puede presentar problemas para fluir. Esta propiedad está relacionada con el punto de enturbiamiento, siendo esta última mas alta. El RD 1088/2010 establece un punto de obstrucción del filtro en frío de -10 °C en invierno y de 0 °C en verano.

2. ADITIVOS OXIGENADOS

Los aditivos oxigenados son compuestos en cuya composición química hay oxígeno. Estos aditivos mejoran el comportamientos de los gasóleos en el proceso de combustión, ya que reducen los inquemados. Sin embargo, disminuyen el poder calorífico del combustible (PC).



Los aditivos oxigenados más estudiados son metil ésteres derivados de aceites vegetales y el etanol. Sin embargo, existen otros tipos de aditivos oxigenados como éteres, glicol éteres, ésteres, otros alcoholes, etc. [10], cuyos efectos sobre las propiedades de los gasóleos de automoción se resumirán en el apartado 2.2.

Un buen aditivo oxigenado debe tener propiedades en consonancia con el gasóleo al que se le añade. Entre estas propiedades, es necesario que el aditivo sea miscible con el gasóleo en el rango de temperatura de trabajo del motor [2].

2.1. SELECCIÓN DEL ADITIVO OXIGENADO

Para seleccionar el aditivo oxigenado y la proporción de éste en la mezcla, se debe tener en cuenta que la modificación de las propiedades del gasóleo como consecuencia de la adición del compuesto debe ser tal que la mezcla aditivo-gasóleo cumpla los requisitos especificados en el RD 1088/2010. Es decir que deben analizarse, entre otras, las características de la mezcla aditivo-gasóleo que se indicaron en el apartado 1.

2.2. TIPOS DE ADITIVOS OXIGENADOS Y SUS PROPIEDADES COMO COMBUSTIBLE

Existe diversa literatura científica sobre compuestos oxigenados que se añaden o podrían añadirse a los gasóleos de automoción para mejorar sus propiedades como combustible y, por consiguiente, mejorar el funcionamiento del motor y/o reducir sus emisiones. Por tanto, en este apartado se ha realizado una labor de síntesis, recogiendo aquellos aditivos más estudiados, sus características como combustible y su influencia sobre las propiedades del gasóleo.

La mayor parte de estos aditivos pueden clasificarse en tres grandes grupos: alcoholes, éteres y ésteres, tal como se refleja en los subapartados siguientes.

2.2.1. ALCOHOLES

- Etanol o alcohol etílico (C₂H₅OH)

Características y propiedades como combustible

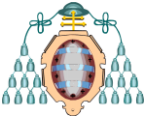
- Su temperatura de ebullición es de 78,4 °C [1].
- Es degradable [11].
- Es necesario añadir emulsionantes o co-solventes [12].

Efectos de su adición al gasóleo (propiedades y funcionamiento del motor)

- Modifica la estabilidad del combustible. A temperaturas inferiores a 10 °C, son inmiscibles, lo que limita su uso según zona y estación del año [11]. Este problema se puede solventar añadiendo un emulsificador o un co-solvente (p.ej. tetrahidrofurano o acetato etílico) [12].
- Reduce la viscosidad cinemática de la mezcla combustible.
- Disminuye la lubricidad [11].
- Disminuye la potencia bruta del motor [13, 14], por lo que se debe limitar la cantidad de etanol a contenidos inferiores al 5% [13]. También reduce el rendimiento del motor [11].
- Disminuye el NC, ya que el etanol tiene NCs comprendidos entre 5-15 [11]. Para compensar esta reducción se suele añadir un 5%-10% biodiesel (NC 48-67) [15].
- Disminuye el poder calorífico de la mezcla.
- Produce corrosión en los elementos estructurales del motor y en el circuito de inyección [11].
- Provoca una disminución del contenido de energía de las mezclas gasóleo-etanol en un 2% por cada 5% en volumen de etanol que se les añade [11].
- Aumenta el consumo específico de combustible (SFC) [11]; pero el consumo específico de energía (SEC) se mantiene, lo que significa una mejora en la eficiencia térmica del ciclo [11].

-Metanol (CH₃OH):

Características y propiedades como combustible



- Su temperatura de auto-ignición es superior a la del gasóleo [16].
- Al igual que en el caso del etanol, es necesario añadir emulsionantes y co-solventes [11].
- Tiene bajo coste [16].

Efectos de su adición al gasóleo (propiedades y funcionamiento del motor)

- Tiene bajo NC (≈ 3), lo que provoca problemas de encendido en motores [16].
- Contenidos elevados de este aditivo produce atascos y cavitación en el circuito inyección del combustible [16].

- Butanol (C₄H₁₀O)

De los isómeros del butanol, el más empleado es el n-butanol [17].

Características y propiedades como combustible

- Tiene baja temperatura de auto-ignición [16].
- Es miscible en gasóleo sin necesidad de co-solventes [16].
- Es menos volátil que el metanol y el etanol, lo que reduce su tendencia a producir cavitación [16].
- Es menos corrosivo que el metanol y etanol [17].

Efectos de su adición al gasóleo (propiedades y funcionamiento del motor)

- Tiene baja densidad energética, inferior al metanol y etanol, lo que disminuye la potencia útil del motor [16, 17].
- Su adición al gasóleo aumenta el consumo específico de combustible [17].

A modo de resumen, en la Tabla 1, se comparan varias propiedades de los tres aditivos del tipo alcohol con las propiedades de un gasóleo convencional.

Tabla 1. Comparación de las propiedades del gasóleo convencional con las de los alcoholes [16].

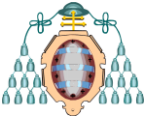
	Gasóleo	n-Butanol	Metanol	Etanol
NC	40-55	12	3	8
Densidad (g/ml)	0,86	0,81	0,796	0,790
T ^a autoignición (°C)	200-220	385	470	434
PCI (MJ/kg)	42,5	35,1	19,9	26,8
T ^a ebullición (°C)	180-230	117,7	64,5	78,4
Calor latente (kJ/kg)	270	581,4	1109	904
Límites inflamabilidad	1,5-7,6	1,4-11,2	6,0-36,5	4,3-19

2.3.2. ÉTERES

- Dimetiléter o dimetoximetano (DME) (CH₃OCH₃)

Características y propiedades como combustible

- Su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial [3].
- Su adición al gasóleo aumenta el NC (NC ≈ 55) [1].
- Suele emplearse como aditivo en una mezcla que contiene 20 % en peso de este compuesto y 80 % en peso de DGME. A dicha mezcla se le suele denominar CETANER [3].
- Su volatilidad es elevada, por lo que puede producir vapores que bloqueen el sistema de inyección [3].
- Tiene bajo coste [3].



- **Acetato de 2-metoxietilo o acetato de metilglícol**

Características y propiedades como combustible

- Su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial [3].
- Es miscible en gasóleo [3].
- Su volatilidad similar a la del gasóleo, por lo que no produce taponés de vapor en el sistema de inyección de combustible [3].
- Posee una elevada densidad energética [3].
- Es fácil de obtener por procesos sintéticos [3].
- Es barato [3].

- **Acetato de 2-etoxietilo o acetato de etilglícol**

Características y propiedades como combustible

- Su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial [3].
- Es muy soluble en gasóleo [3].
- Produce grandes variaciones en la curva de destilación respecto al gasóleo base, por lo que debe emplearse en proporciones bajas [3].

- **Etilenglicol dietil éter (DGDE)**

Características y propiedades como combustible

- Su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial [3].
- Produce grandes variaciones en la curva de destilación respecto al gasóleo base, por lo que deben emplearse concentraciones bajas [3].

- **Butil metil éter (BME)**

Características y propiedades como combustible

- Sus propiedades termofísicas son similares a las del gasóleo sin aditivos [3].
- Es inmisible en gasóleo a temperatura ambiente para una fracción superior al 30 % en volumen [3].

- Su adición al gasóleo en un 10% en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial [3].

- **Etil ter-butil éter (ETBE)**

Características y propiedades como combustible

- Su densidad es inferior a la del gasóleo (739 kg/m³) [6], por lo que su adición al gasóleo conlleva mayor consumo de combustible. Así, la cantidad máxima de este aditivo que puede añadirse al gasóleo para mantener su densidad en el rango adecuado es de un 10 % vol.
- Su temperatura de auto-ignición es de 310 °C [6].
- Su punto de inflamación es de -19 °C, por tanto muy inferior al del gasóleo [6].
- Presenta buena solubilidad en gasóleo [6].
- Ayuda a la estabilidad del combustible, puesto que su empleo evita que se produzca separación de fases en un amplio rango de temperaturas entre -10 y 30°C [6].
- Su adición al gasóleo reduce el NC (NC ≈8) [6].
- Su empleo junto con gasóleo disminuye la eficiencia del motor y aumenta el ruido [9, 6].
- Su adición al gasóleo reduce la viscosidad cinemática, siendo su valor para este compuesto de 0,45 mm²/s a 40°C [6]. Para proporciones superiores al 20 % vol. de este compuesto en la mezcla gasóleo – ETBE, la viscosidad cinemática desciende por debajo de los límites establecidos por el RD 1088/2010.
- Su adición al gasóleo aumenta la lubricidad y disminuye la tensión superficial [6].

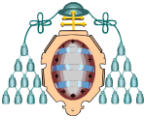
2.3.3. ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRASOS (BIODIÉSEL)

Características y propiedades como combustible

- Tienen elevada densidad [6].
- Tienen elevada temperatura ebullición [6].

Limitaciones

- Su adición al gasóleo eleva el NC [6].



- Su adición al gasóleo aumenta la lubricidad [6].
- Su adición al gasóleo reduce el PC de la mezcla combustible [6].
- Tienen gran poder disolución, por lo que es necesario modificar los elementos de goma y caucho del sistema de inyección [6].
- En el motor producen disolución del aceite lubricante, por lo que es necesario su reposición más frecuente [6].
- Su adición al gasóleo hace que sea preciso modificar el tiempo de inyección [6].

El objetivo de este trabajo es el estudio de los efectos del butanol sobre las siguientes propiedades de un gasóleo base de automoción: curva de destilación ASTM, densidad, viscosidad, número de cetano, punto de inflamación, punto de enturbiamiento y punto de obstrucción del filtro en frío. Se han evaluado mezclas que contienen un 4% en peso de oxígeno.

El butanol presenta ventajas frente a otros alcoholes como son el etanol y el metanol, ya que tiene una temperatura de auto-ignición inferior, una temperatura de ebullición superior (Tabla 1), contiene mayor cantidad de energía por unidad de masa y su solubilidad en el gasóleo es buena, no necesitando co-solventes como ocurre en el caso del metanol y el etanol [17].

MÉTODO TRABAJO

Para el desarrollo de este trabajo se empleó un gasóleo base con un alto contenido en hidrocarburos aromáticos. Tal como se indicó anteriormente, se seleccionó como aditivo el butanol y se obtuvieron mezclas con un 4% en peso de oxígeno, lo que equivale a un 18,7 % en volumen de butanol en la mezcla.

Se evaluaron las siguientes propiedades de acuerdo con la norma UNE-EN 590: densidad (EN ISO 3675/EN ISO 12185), volatilidad mediante la curvas de destilación (EN ISO 3405), la viscosidad cinemática (EN ISO 3104), el punto de enturbiamiento (EN 23015), el punto de obstrucción del filtro en frío (EN 116) y el número de cetano (EN ISO 5165/EN 15195).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curva de destilación ASTM

La curva de destilación está relacionada con la volatilidad del combustible. La parte inicial de la misma representa las fracciones de hidrocarburos más volátiles.

Para determinar el efecto de la adición de butanol sobre la volatilidad del gasóleo, se han obtenido las curvas de destilación del gasóleo base y de la mezcla gasóleo-butanol con un 4% en peso de oxígeno. Los resultados se muestran en la Figura 1.

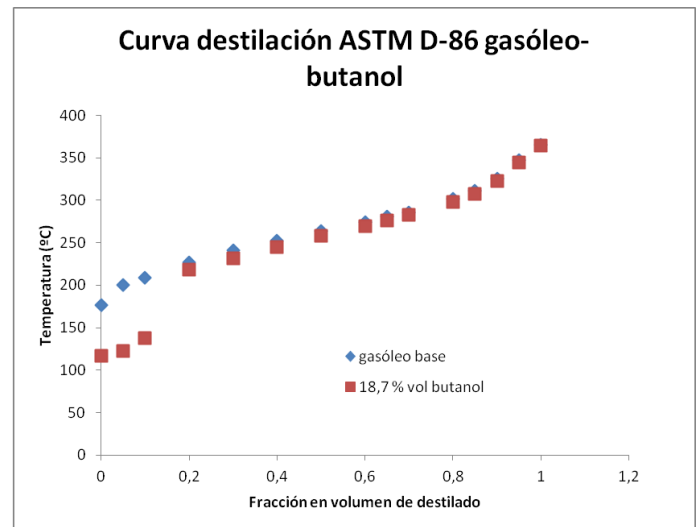
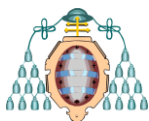


Figura 1. Curva de destilación del gasóleo base y de la mezcla gasóleo-butanol con un 4% en peso de oxígeno.

Las curvas de destilación presentan diferencias a temperaturas bajas. Como puede observarse en la Figura 1, se produce un desplazamiento notable de la curva de destilación gasóleo-butanol respecto a la del gasóleo base para porcentajes de destilado iguales o inferiores al 10% en volumen. Esto se debe al hecho de que el compuesto oxigenado tiene una temperatura de ebullición de 117,7°C, que es inferior al punto de ebullición inicial del gasóleo base. J.L. Burger y col. [18], obtuvieron resultados similares. Así, para una adición de butanol inferior al 10 %, obtuvieron una disminución de la temperatura de destilación de la mezcla para fracciones en volumen de destilado bajas, tomando la curva una forma sigmoideal a partir aproximadamente del 10



% en volumen de destilado [18]. Asimismo, encontraron que para mezclas gasóleo - butanol con un 20% en volumen de butanol, la temperatura inicial de ebullición de la mezcla era de 115 °C. En el presente trabajo, se obtuvo una temperatura de ebullición inicial de la mezcla de 116,5 °C. El hecho de que esta temperatura sea ligeramente superior a la obtenida por J.L. Burger y col. [18] es debido a que en este trabajo se ha empleado un porcentaje en volumen de butanol inferior al 20%, un 18,7%. Además, en la Figura 1 también se puede observar que a partir de un 20 % en volumen de destilado, la curva de destilación de la mezcla es muy parecida a la del gasóleo base. Sin embargo, en el estudio realizado por J.L. Burger y col. [18], dicho cambio se produce a partir de un 25 % en volumen de destilado.

El RD 1088/2010 establece temperaturas mínimas y máximas para el 65 %, 85 % y 95 % de volumen de destilado. De este modo, para un 65 % de destilado la temperatura mínima es de 250°C. Puesto que para la mezcla gasóleo-butanol es de 276,4°C, se cumplen las especificaciones del citado RD. Para el 85 % de destilado se fija una temperatura máxima de 350 °C y para un 95 % de destilado una máxima de 360 °C. Las obtenidas experimentalmente para la mezcla gasóleo - butanol fueron 307,9 °C y 344,1 °C respectivamente, por tanto, dichos valores cumplen la normativa vigente.

Se comprueba también que la temperatura correspondiente al 10 % en volumen de destilado se reduce significativamente. Esto facilita el arranque del motor se asegura para temperaturas normales de operación.

Una temperatura muy importante en la curva de destilación de un gasóleo es la denominada T_{50} , que corresponde a la temperatura a la que destila el 50% del producto. Esta temperatura se conoce como "Pie en el acelerador", y representa la respuesta del vehículo a esta acción [19]. Esta temperatura es ligeramente inferior para la mezcla gasóleo-butanol respecto al gasóleo base.

Densidad

Las densidades medidas a 15 °C del gasóleo base, el butanol y la mezcla gasóleo-butanol son las que se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Densidad medida a 15 °C del gasóleo base, butanol y mezcla gasóleo-butanol.

	Gasóleo	Butanol	Mezcla (18,5% en peso de butanol)
Densidad (kg/m³)	822	813	820

Puesto que el butanol tiene menor densidad que el gasóleo, la mezcla resultante tiene una densidad intermedia entre el gasóleo base y el butanol. Según el RD 1088/2010 la densidad de la mezcla combustible a 15 °C debe estar comprendida entre 820 y 845 kg/m³, por lo que la de la mezcla está en el límite inferior. Esto significa que no se puede añadir al gasóleo una proporción superior a la empleada, ya que la densidad de la mezcla estaría por debajo de los límites mínimos establecidos según normativa.

En principio, cuanto mayor es la densidad del combustible mayor es la potencia que proporciona el motor [9], por tanto, la potencia útil del motor disminuye al adicionar butanol.

Según J.L. Burger y col. [18], al aumentar el contenido de butanol en la mezcla combustible, el consumo específico del motor, definido como el consumo de combustible que es necesario para producir una determinada potencia durante una hora de funcionamiento, aumentaría. Sin embargo, también se producía un aumento del rendimiento térmico, que mide la capacidad de un motor de convertir la energía química del combustible en trabajo mecánico.

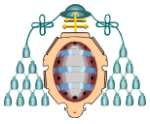
Viscosidad

Los valores de viscosidad a 40 °C para el gasóleo base, butanol y mezcla gasóleo-butanol se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Viscosidad del butanol, gasóleo base y mezcla gasóleo-butanol.

	Butanol	Gasóleo	Mezcla (18,5% en peso de butanol)
Viscosidad (cSt=mm ² /s)	2,225	2,519	2,175

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la viscosidad de la mezcla gasóleo-butanol es inferior a la del gasóleo base. Por otra parte, el butanol también tiene menor viscosidad que el gasóleo base. Se observa además que la



adición de butanol en la proporción indicada reduce el valor de viscosidad por debajo de la del butanol. Esta reducción de la viscosidad en la mezcla es favorable para el sistema de inyección de combustible del motor, ya que disminuye la resistencia a fluir y por consiguiente, se producirá menor desgaste de los conductos. Según el RD 1088/2010, la viscosidad cinemática de los gasóleos de automoción (clase A) a 40°C debe estar comprendida entre 2 y 4,5 mm²/s, por tanto, la adición de un 18,5 % en peso de butanol todavía mantiene la viscosidad cinemática del gasóleo dentro de los límites establecidos por la normativa.

Punto de inflamación o "flash point"

En la Tabla 4 se muestran las temperaturas de inflamación del gasóleo base, el butanol y la mezcla gasóleo – butanol.

Tabla 4. Temperatura de inflamación del butanol, gasóleo base y mezcla gasóleo-butanol.

	Gasóleo	Butanol	Mezcla (18,5% en peso de butanol)
Punto de inflamación (°C)	58,5	32	< 43

La temperatura de inflamación de la mezcla gasóleo-butanol es inferior que la del gasóleo base, lo que no es favorable de cara al manejo del combustible, es decir, disminuye su seguridad.

El RD 1088/2010 establece que el punto de inflamación de la mezcla combustible debe ser superior a 55 °C. Por tanto, la mezcla empleada no cumple las especificaciones del RD, ya que el valor obtenido es inferior a 43 °C.

Número de cetano

En la Tabla 5 se recogen los valores de los números de cetano del gasóleo base y la mezcla gasóleo – butanol.

Tabla 5. Números de cetano del gasóleo base y de la mezcla gasóleo-butanol.

	Gasóleo	Mezcla (18,5% en peso de butanol)
Número de cetano	46,6	43,9

Como puede observarse en la Tabla 5, el número de cetano del gasóleo disminuye al añadirle butanol, como consecuencia del bajo

número de cetano del compuesto oxigenado (≈ 12). La disminución del NC no es deseable, ya que produce un mayor retardo en la ignición del combustible y, por tanto, la mezcla combustible puede quemarse parcialmente, obteniéndose una menor potencia del motor y mayores emisiones contaminantes. Además, las partículas de inquemados pueden producir desgastes y generar ruido [6].

El RD 1088/2010 establece un límite inferior del NC en 51. El gasóleo base tiene un NC de 46,6; por lo que sería preciso añadir también otros aditivos al gasóleo que permitan aumentar su número de cetano. Esto se debe probablemente a que este tipo de gasóleo presenta un alto contenido en aromáticos. Puesto que el gasóleo de base no cumple las especificaciones del RD 1088/2010 en lo relativo al NC, el de la mezcla gasóleo-butanol también está por debajo del límite inferior establecido.

Punto de enturbiamiento

En la Tabla 6 se muestran los valores del punto de enturbiamiento del gasóleo base y de la mezcla gasóleo – butanol.

Respecto al punto de enturbiamiento o punto de niebla del gasóleo, éste aumenta al añadirle un 18,5% en peso de butanol. Esto indica que, a bajas temperaturas de operación, la mezcla presenta mayor tendencia a obstruir los filtros o pequeños orificios debido a la solidificación de las parafinas presentes en el combustible. Por tanto, la adición de butanol podría ocasionar un problema en zonas frías.

Tabla 6. Punto o temperatura de enturbiamiento del gasóleo base y de la mezcla gasóleo-butanol.

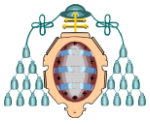
	Gasóleo	Mezcla (18,5% en peso de butanol)
Punto de enturbiamiento (°C)	-6	-4

Punto de obstrucción del filtro en frío

Los datos obtenidos experimentalmente se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Punto de obstrucción del filtro en frío del gasóleo y de la mezcla gasóleo-butanol.

	Gasóleo	Mezcla (18,5% en peso de butanol)
Punto de obstrucción del filtro en frío (°C)	-12	-14



La adición de butanol al gasóleo base en una proporción del 18,5 % en peso produce una disminución del punto de obstrucción del filtro en frío. Este parámetro está relacionado con el punto de enturbiamiento, siendo el punto de enturbiamiento el primer indicador de la operatividad del combustible en frío.

El RD 1088/2010 diferencia valores para el punto de obstrucción del filtro en frío en función de la época del año. Para invierno (del 1 de octubre al 31 de marzo) establece límites máximos de -10 °C, mientras que para el verano (del 1 de abril al 30 de septiembre) este límite superior está fijado en 0°C. Puesto que la temperatura de obstrucción del filtro en frío es inferior a -10 °C, en principio la mezcla combustible no presentaría problemas respecto a la precipitación de cristales parafínicos en invierno.

CONCLUSIONES

Con el fin de mejorar las propiedades de los gasóleos, se suelen emplear aditivos oxigenados. Los aditivos oxigenados más empleados son metil ésteres derivados de aceites vegetales y etanol, existiendo otros tipos de aditivos dentro del grupo de los alcoholes como el butanol.

Dentro del grupo de los alcoholes, los aditivos más comunes son el etanol, metanol y butanol. Estos aditivos tienen como característica en común un bajo índice de cetano, siendo este valor más elevado en el caso del butanol. Además, presentan temperaturas de autoignición superiores a las del gasóleo convencional y valores del PCI inferiores. Se debe destacar que de estos tres aditivos, el butanol es el único que no necesita co-solventes para poder añadirlo al gasóleo convencional.

Respecto al grupo de los éteres, destacan el DME, acetato de 2-metoxietilo, acetato de etilglicol, DGDE, BME y ETBE. Todos tienen en común que la adición de estos compuestos en un 10 % en volumen reduce la temperatura de ebullición inicial de la mezcla, modificando así la curva de destilación ASTM.

Por último, el tercer grupo de aditivos más empleado es el de los ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel). Este aditivo tiene elevada densidad, lo que favorece a la potencia del motor. Sin embargo, también produce una reducción del NC, y del poder calorífico, al igual que el resto de

los aditivos oxigenados estudiados. Además, es necesario reponer aquellas partes del motor constituidas por goma y/o caucho, debido a su gran poder de disolución.

Se estudió el efecto del butanol sobre las propiedades de un gasóleo base en mezclas que contienen un 4% en peso de oxígeno. Dicha adición produce un desplazamiento notable de la curva de destilación ASTM de la mezcla respecto a la del gasóleo base a bajas temperaturas. Esta desviación es casi despreciable a partir de un 25 % de volumen de destilado.

La densidad y la viscosidad de la mezcla se reducen aproximadamente en un 0,2% y 13,7%, respectivamente. La disminución de la densidad produciría un decremento en la potencia del motor, mientras que la reducción de la viscosidad favorece la inyección del combustible en el motor y la atomización del combustible.

El número de cetano de la mezcla, debido al bajo valor que presenta el butanol, se reduce. Esto provoca un aumento en el tiempo retardo a la ignición, lo que empeora la combustión y el arranque en frío del motor. Además, se generan partículas inquemadas que producen desgastes y generan ruido.

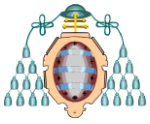
El punto de inflamación de la mezcla gasóleo-butanol disminuye respecto al gasóleo base, de tal forma que para la mezcla estudiada, no se cumplirían las especificaciones del RD 1088/2010.

La adición de butanol produce un aumento del punto de enturbiamiento, por lo que en invierno resultaría crítico de cara a la formación de cristales de parafina que obstruyen los conductos y filtros del motor.

En cuanto al punto de obstrucción del filtro en frío, la adición de butanol, favorece la no precipitación de cristales parafínicos en invierno. Así, el POFF de la mezcla gasóleo - aditivo con un 4% en peso de oxígeno estaría dentro de los límites establecidos por el RD 1088/2010.

Por tanto, el butanol es un aditivo oxigenado interesante, dado que mejora algunas propiedades del combustible tales como viscosidad, punto de obstrucción del filtro en frío, y volatilidad de la mezcla. Como desventaja, al igual que el resto de los aditivos oxigenados, produce una reducción del NC, de la densidad y del PCI de la mezcla combustible.

Sería interesante estudiar mezclas gasóleo - butanol con una proporción menor de butanol, ya que así se produciría menor descenso del NC. Esto



contribuye a que la combustión sea más completa y, por tanto, que la potencia del motor se vea incrementada. Además, una adición de un contenido de butanol inferior al empleado en este estudio contribuiría a que el punto de inflamación cumpliera con la normativa.

NOMENCLATURA

BME: Butil Metil Éter
 DGDE: Etilenglicol Dietil Éter
 DME: Dimetiléter o dimetoximetano
 EN: Norma Europea
 ETBE: Etil Ter-Butil Éter
 IC: Índice de Cetano
 ISO: International Organization for Standardization
 NC: Número de Cetano
 PC: Poder Calorífico
 PCI: Poder Calorífico Inferior
 POFF: Punto de Obstrucción del Filtro en Frío
 UNE: Una Norma Española

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores por toda la ayuda y la dedicación puestas en este Trabajo Fin de Máster.

A mi familia y mi novio, por el apoyo incondicional y motivación.

REFERENCIAS

[1] K. Górski, A. K. Sen, W. Lotko, M. Swat, Effects of ethyl-ter-butyl ether (ETBE) addition on the physicochemical properties of diesel oil and particulate matter and smoke emissions from diesel engines, *Fuel* 103 (2013) 1138-1143.

[2] A.R. Patil, S.G. Taji, Effect of oxygenated fuel additive on diesel engine performance and emission: a review, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)* (2013) 30-35.

[3] T. J. Bruno, T. M. Lovestead, J.R. Riggs, E. L. Jorgenson, M. L. Huger, Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 1: Linear Compounds with one to three

oxygens. *Energy&Fuels* 25 (2011) 2493-2507.

[4] R.D. 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. BOE nº 41, de 17 de febrero de 2006.

[5] E.W. De Menezes, R. Silva, R. Cataluña, R.J.C. Ortega, Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. *Fuel* 85 (2006) 815-822.

[6] T.K. Kannan, R. Marappan, Study of performance and emission characteristics from a diesel engine using Thevetia peruviana biodiesel with diethyl ether blends. *Eur J Sci Res* 43 (2010) 563-70.

[7] A. Jaén, Tecnología energética y medio ambiente I. Universidad Politécnica de Cataluña (2006); 25-121.

[8] T.J. Bruno, Comparison of diesel fuel oxygenate additives to the composition-explicit distillation curve method. Part 3: t-butyl glycerols. *Energy&Fuels* 25 (2011) 2518-2525.

[9] J. L. Burger, T. M. Lovestead, R. V. Gough, T. J. Bruno, Characterization of the effects of cetane number improvers on diesel fuel volatility by use of the advanced distillation curve method. *Energy&Fuels* 28 (2014) 2437-2445.

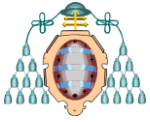
[10] F. Gómez-Cuenca, M. Gómez-Marín, M.B. Folgueras, The influence of propylene glycol ethers on base diesel properties and emissions from a diesel engine. *Energy Conversion and Management* 75 (2013) 741-747.

[11] A. C. Hansen, Q. Zhang, P. W.L. Lyne, Ethanol-diesel fuel blends-a review. *Bioresource Technology* 96 (2005) 277-285.

[12] T.M. Letcher, Diesel blends for diesel engines. *Fuel* 79 (1983) 4-7.

[13] K.E. Wrage, C.E. Goering, Technical feasibility of diesohol. *Trans. ASAE* 23 (1980) 1338-1343.

[14] A.C. Hansen, M. Mendoza, Q. Zhang, P.W.L. Lyne, Onfarm evaluation of diesel fuel



- oxygenated with ethanol. ASAE 01 (2001) 61-73.
- [15] N.M. Ribeiro, A.C. Pinto, C.M. Quintella, G.O. Da- Rocha, L.S.G. Teixeira, L.L.N. Guarieriro, M.C. Rangel , M.C.C. Veloso, M.J.C. Rezende, R. Serpa da Cruz, A.M. de Oliveira, E.A. Torres, J.B. y de Andrade, The role of Additives for diesel an diesel blenned (ethanol or biodiesel) fuel: a review. *Energy & Fuels* 21 (2007) 2433-2445.
- [16] M. Yao, H. Wang, Z. Zheng, Y. Yue, Experimental study of butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions. *Fuel* 89 (2014) 2191-2201.
- [17] O. Dogan, The influence of n- butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions. *Fuel* 50 (2011) 2467-2472.
- [18] J.L. Burger, E. Baibourine, and T.J. Bruno, Comparison of Diesel fuel oxygenate additives to the composition-explicit distillation curve method. Part 4: alcohols, aldehydes, hydroxy ethers and esters of butanoic acid. *Energy & Fuels* 52 (2013) 514-538.
- [19] L. Nadal, Calidad de las Naftas: volatilidad. Fundación YPF. Publicaciones Fundación YPF (2010) 8-11.