

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

A lo largo de los últimos años dos factores, principalmente, han marcado la pauta en la evolución de la formulación del combustible diesel utilizado en los motores de combustión interna y en las calderas, fundamentalmente, de calefacción.

Por una parte, el gran avance tecnológico experimentado en la construcción de nuevos motores: desarrollo de nuevos sistemas de inyección de combustible con tiempo de inyección controlado electrónicamente, presiones de inyección de más de 224.000 kPa (32.000 psi) mientras que antes del año 1990 eran del orden de 77.000 kPa (11.000 psi); sistemas de reducción de emisiones como: catalizadores, filtros de partículas, recirculadores de gases de escape (EGR), etc.

Por otra las cada vez más restrictivas leyes medioambientales, que inciden en un mayor control de los gases que, producidos durante la combustión, son emitidos a la atmósfera.

Desde comienzos de los años 90, la Unión Europea (UE) se propuso reducir la contaminación para garantizar que el desarrollo industrial se llevase a cabo con un adecuado sostenimiento del medio ambiente. Por ello la UE en colaboración con la industria petrolera y el sector del automóvil han ido desarrollando una serie de normas con objeto de buscar nuevas formulaciones de los carburantes, para de este modo poder evitar los efectos nocivos que los mismos pudieran provocar y, a la vez, promover la fabricación de vehículos menos contaminantes.

Dentro de esta estrategia se desarrollaron los programas Auto-Oil I (1994) y Auto-Oil II (1998), de cuya aplicación emanaron una serie de directivas en las que se estableció la obligatoriedad de efectuar una disminución progresiva de las emisiones permitidas a los vehículos nuevos y de los contenidos de ciertos componentes de los carburantes, gasolinas y gasóleos, empleados en sus motores; así como al establecimiento de medidas de inspección y mantenimiento de los vehículos para conseguir los propósitos citados.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto se han ido intensificando las exigencias de calidad requeridas al combustible diesel, tanto en lo referente a su toxicidad y a su poder contaminante medioambiental como a su influencia sobre el funcionamiento del motor en el que se va a emplear.

Además, los recientes adelantos en los sistemas de inyección de combustible, requieren que éste se encuentre prácticamente exento de agua y partículas para asegurar el rendimiento y fiabilidad del motor. La presencia de partículas sólidas dispersas en el seno del combustible destinado a motores diesel tiene gran influencia en el comportamiento de dicho combustible en el motor (Lapuerta et al., 2000); tanto en la alteración que sobre el flujo del combustible suministrado al motor va a ejercer dicho contenido (la presencia de agua y sedimentos causan colmatación en filtros, atascos en inyectores y boquillas de quemadores, así como problemas de corrosión en tanques y líneas), como en la posible aportación al material particulado (PM_{2,5} y PM₁₀) en los gases de exhaustación (Voutsis et al., 2003; MacLean y Lave, 2003).

El presente trabajo de tesis tiene por objeto estudiar la influencia que la presencia de agua en contacto con combustible diesel para automoción y calefacción, comercializados en Galicia a finales del 2004, ejerce sobre su calidad, así como estudiar la evolución con el tiempo de almacenamiento en condiciones ambientales, de las propiedades fundamentales que se reflejan en las especificaciones de cada uno de los combustibles a estudio.

Los objetivos generales son:

- Caracterizar y evaluar mediante parámetros físico-químicos los combustibles diesel de automoción y calefacción afectados por la presencia de agua en diferentes concentraciones.
- Evaluar la influencia que el tiempo de almacenamiento ejerce sobre la calidad de los combustibles diesel citados.

I.2. INTRODUCCIÓN.

El petróleo es un producto líquido, aceitoso, inflamable, con una amplia variación de su viscosidad, de olor fuerte, de color que varía desde prácticamente transparente hasta casi negro, y que, normalmente, presenta una fluorescencia verde característica.

Esencialmente es una mezcla de compuestos químicos, fundamentalmente hidrocarburos, que aparece en depósitos de rocas sedimentarias (Speight, 1980). Compuestos que presentan temperaturas de ebullición diferentes, por lo que es posible su separación en distintas fracciones por medio de una destilación. Además de distintos tipos de hidrocarburos, el crudo contiene compuestos de N, O y S, así como trazas de distintos elementos metálicos como Ni, V, Fe y Cu (Gruse y Stevens, 1964; Speight, 1984).

El significado etimológico del nombre es aceite de piedra, que deriva de la combinación de las palabras latinas *oleum*= *aceite* y *petra*= *piedra*, ya que tiene textura de aceite y se encuentra en yacimientos de roca sedimentaria.

La existencia del petróleo es conocida desde muy antiguo, y a lo largo de la historia fue utilizado con fines diversos. El primer uso documentado (3800 A.C.) se refiere a la utilización de asfalto para calafatear barcos. Los Sumerios lo emplearon en construcción y en joyería; los Egipcios (2500 A.C.) lo usaron para el embalsamamiento de cadáveres y en medicina; los Griegos (500 A.C.) utilizaron asfalto mezclado con azufre como artillugio incendiario para fines bélicos (figura 1); en Italia (750 A.C.) lo usaban como colorante en pinturas; los Árabes desarrollaron métodos de destilación de petróleo que fueron introducidos en Europa a través de España (Speight, 1990; Speight, 1998).



Figura 1. *Uso del fuego griego* *manuscrito bizantino* (En: <[http:// es. wikipedia.org](http://es.wikipedia.org)>)

Está documentada su aparición en China al perforar pozos buscando sal hace 1700 años, y alrededor del año 600 A.C. Confucio habla de pozos de unos cuantos cientos de pies de profundidad, algo que no fue alcanzado en las perforaciones del Oeste hasta el siglo XIX. (Royal Dutch/ Shell Group of Companies, 1983).

De todo lo anterior han dejado constancia en sus escritos diferentes autores como Plinio el Viejo (S I, A.C), Plutarco (S IV, A.C), Herodoto (S V, A.C), Abul-Hasan Masudí (S X), Marco Polo (S XIII), etc. (Érij, et al. 1985); descripciones que han sido posteriormente recogidas en los trabajos de Peckham (1880), Redwood (1922) y Forbes (1936) (Gruse y Stevens, 1964; Speight, 1998), Forbes (1958a y 1958b; 1959) (Speight ,2001).

En la Edad Media se empleaba petróleo natural para alumbrado y calefacción; en Rusia, por la escasez de crudos claros se procedió a la obtención rudimentaria del aceite de alumbrado (*fotógeno*) y calefacción. (Érij, et al. 1985). (Figura 2).

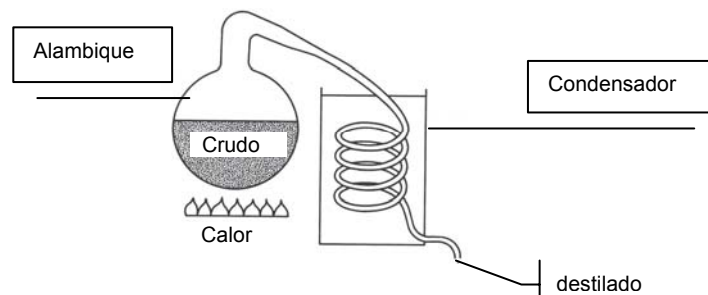


Figura 2. Esquema simplificado de un antiguo sistema de destilación del crudo. (Speight, 1990).

Pero al producto tal y como se extrae del subsuelo no se le encontraron mejores aplicaciones. La necesidad de disponer de mayores cantidades de crudo, así como de separarlo por fracciones, dará origen a la industria de la extracción y refinado del crudo.

El desarrollo en Europa de la destilación del crudo de petróleo no se tiene suficientemente documentado, aunque en ciertos archivos se indica que los árabes ya implantaran esa técnica en España.

En los siglos XVII y XVIII el petróleo ya era destilado en Rusia, aunque el procedimiento de refinado era muy primitivo, se realizaba a escala muy pequeña; no fue hasta el periodo comprendido entre 1821- 1823, en Mozdok (Cáucaso del Norte, Rusia), cuando los hermanos Dubinin construyeron la primera refinería de petróleo, y en 1848 cuando se empezó a refinar crudo en Inglaterra. (Erij et al, 1985).

La historia de los primeros años del desarrollo moderno de la producción de crudo de petróleo ha sido esbozada en los trabajos publicados por Engler (1909) y, desde el punto de vista americano, por Bacon y Harmor (1916).

Aunque el punto de arranque de la industria petrolífera moderna, del fraccionamiento del crudo, se asocia con la perforación que Edwin L. Drake, realizó en 1858 en Titusville, Pensilvania, (USA) y con la construcción en 1860 por William Barnsdall y William A. Abbott de la primera refinería en la mencionada ciudad. (Figura 3) (Bell, 1945), su comienzo se puede relacionar con el momento en que se encontró el medio de refinar el crudo de petróleo para obtener de él los productos adecuados para solventar la necesidad de abastecernos de calor, luz y energía. (Abraham, 1945; Forbes, 1958).

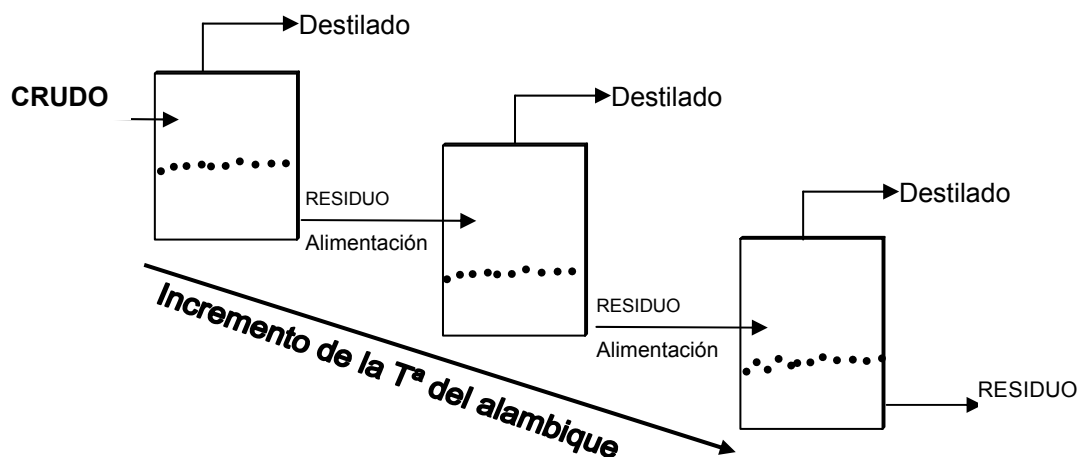


Figura 3. Esquema representativo de una batería de alambiques de destilación usada en los comienzos de la industria petrolífera. (Speight, 1990).

1.2.1 Origen del petróleo.

Los primeros investigadores que abordaron el problema del origen del petróleo fueron en general limitados en sus aproximaciones y raras veces tuvieron en cuenta las observaciones realizadas fuera de sus propios campos (Bacon y Harmor, 1916). Con el descubrimiento de nuevos campos y por lo tanto de nuevos tipos de crudos, la complejidad del problema se hizo más evidente, llegándose a la conclusión de que la formación y acumulación del crudo de petróleo en la tierra es una cuestión que sólo se puede entender y estudiar desde un punto de vista multidisciplinar.

En la actualidad está aceptado que la formación del crudo de petróleo se encuentra relacionada con la formación de rocas sedimentarias de grano fino, depositadas en una cuenca marina o en zonas salobres (próximas al mar). Los estudios sobre su origen, se han guiado por un conjunto de *condiciones limitativas*, que se basan en un gran número de observaciones realizadas en los campos por los geólogos, resumidas por primera vez por Cox en 1946, y que son las siguientes:

① **Asociación con rocas sedimentarias:** tanto el crudo como ciertos tipos de betún siempre están asociados con ellas; incluso aunque aparezca en estratos metamórficos o eruptivos fracturados, puede tener relación con el estrato sedimentario del cual haya emigrado.

② **Origen en sedimentos salobres o marinos:** es complicado de probar ya que el crudo tiende a emigrar de la roca madre y rara vez por tanto puede identificarse inequívocamente un crudo con su roca madre. Aunque se han encontrado crudos de posible origen no marino como la ozocerita (betún parafinoso) y la gilsonita (pirobitumen) de origen pantanoso o lacustre. (Hunt et al., 1954).

③ **Presión:** no es necesario que sea alta. Algunas cuencas petrolíferas no han podido tener más de 1500 m de espesor estratigráfico, con lo que la presión hidrostática correspondiente en el punto más profundo del yacimiento no

pudo haber excedido los 17 162 kPa (175 kg/ cm²), aunque la presión real de sobrecarga de la roca podría haber duplicado ese valor.

④ **Temperatura:** Se puede considerar que el proceso de generación del crudo de petróleo transcurre a baja temperatura dado que, bajo el gradiente geotérmico normal y a la profundidad de enterramiento mínima requerida que se ha supuesto (1500 m), difícilmente puede haberse superado una temperatura de unos 65 °C. Por ello, es probable que en dicho proceso no se requieran temperaturas superiores a 95 °C.

⑤ **Eras geológicas:** el petróleo se ha producido aparentemente en estratos formados tan tempranamente como hace 500 ó 600 millones de años. Comenzando desde el Ordoviciense o posiblemente desde el Cámbrico (Zeuner, 1951) de la era paleozoica (figura 4), todas las eras geológicas han producido petróleo; aunque no hay razones para pensar que se no pueda haber formado en períodos más antiguos (Tissot y Welte, 1978; Speight, 1991).

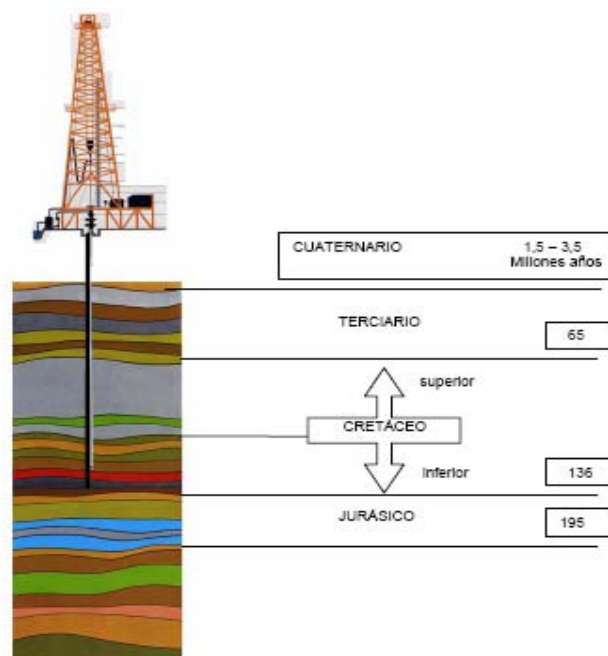


Figura 4. Edades geológicas de los estratos terrestres. (En: Shell International Petroleum., 1983).

Sin embargo, todos los sedimentos Precámbricos han sufrido una intensa transformación metamórfica, y cualquier betún que se hubiese formado en ellos debe haberse destruido, puesto que de la relación (C13/ C 12) determinada sobre partículas carbonosas de rocas precámbricas se deduce que el C ha realizado su ciclo de vida (figura 5) y puede, por tanto, representar los restos mineralizados de crudo o de algún otro betún.

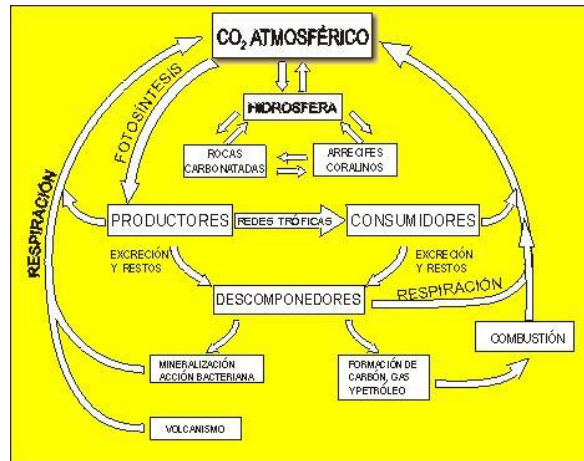


Figura 5. *Ciclo de vida del carbono.*

Hasta mediados del siglo XX se creía que el petróleo formado en el Pleioceno de la era Terciaria (12 millones de años de antigüedad) era el más reciente (Zeuner, 1951), y la aparente ausencia de crudo en sedimentos del Pleistoceno (periodo Cuaternario de la era Cenozoica; antigüedad 3 millones de años) se atribuía, generalmente, bien a insuficiente tiempo para su generación o quizás a desfavorables condiciones climáticas impuestas por una prolongada glaciación.

Sin embargo la creciente prospección submarina desarrollada en esos años buscando nuevas fuentes de crudo, como la llevada a cabo en el Golfo de Méjico, puso de manifiesto, que el Cuaternario (época Pleistocena) no es esencialmente diferente de cualquiera de los periodos anteriores (Kidwell y Hunt, 1958; Gruse y Stevens, 1964).

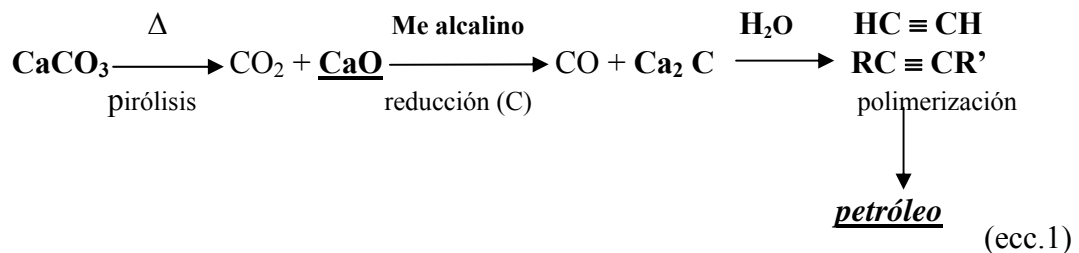
La explicación parece encontrarse en que con la perforación submarina se han conseguido alcanzar los sedimentos del Pleistoceno que habían quedado profundamente enterrados en esa época por efecto de la bajada del nivel del mar

(unos 90 m) provocada por la acumulación de agua en los helados casquetes polares durante esa época del Cuaternario (Flint, 1947).

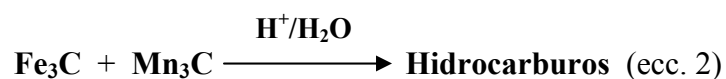
Se han expuesto numerosas hipótesis sobre la formación del crudo de petróleo de las cuales las dos más generalizadas son las que atribuyen al petróleo origen inorgánico y orgánico, respectivamente.

I.2.1.1. Teoría inorgánica.

Las *teorías inorgánicas* para explicar la formación de petróleo, se basan en las reacciones de reducción que sufren ciertos carburos metálicos sometidos a altas presiones y temperaturas en el interior de la corteza terrestre. Así, Berthelot (1866) consideró que el acetileno era el compuesto básico a partir del cual se formarían los hidrocarburos. A su vez éste se formaría con altas temperaturas y presiones a partir del óxido cálcico y dióxido de carbono, contenidos en las aguas subterráneas, formados por la descomposición térmica del carbonato cálcico (caliza), tal y como se observa en la ecuación 1.



Mendeleiev en 1877 postula otra teoría que sostiene la procedencia inorgánica de los hidrocarburos, publicando sus trabajos en J.Russ. Phys.-Chem. Soc, **9**:1 y Ver., **10**:229. En ella considera que la acción de ácidos diluidos y agua caliente sobre mezclas de carburos de Fe y Mn produce hidrocarburos análogos al petróleo, (Gruse y Stevens, 1964; Érij, et al. 1985), como se muestra en la ecuación 2.



Esta teoría fue apoyada también por los trabajos de Sabatier y Senderens (1902), Pyhälä (1923) y Van Orstrand (1948). Si bien tales mecanismos pueden explicar la existencia de hidrocarburos, tales como los que ocasionalmente se observan en meteoritos, no se tienen seriamente en cuenta para explicar la formación del crudo de petróleo en la tierra, pues no son capaces de explicar, por ejemplo, la existencia de las grandes moléculas hidrocarbonadas encontradas en los crudos.

Las hipótesis abiogénicas resurgieron a mitad del siglo veinte con publicaciones de científicos rusos y ucranianos. La publicación, en 1992, de *La profunda biosfera caliente* del astrofísico Gold, supuso un espaldarazo a dichas hipótesis. La versión de Gold sugiere que los depósitos de petróleo son producidos a través de la fuerza tectónica y no por la descomposición de organismos vivos.

Se considera a Kudryavtsev (1951), geólogo ruso, como el primero en proponer la moderna teoría abiogénica del origen del crudo de petróleo. La gran mayoría de los geólogos petroleros occidentales, sin embargo, consideran la teoría biogénica de la formación del petróleo como científicamente probada.

Hay que resaltar que en la actualidad se están desarrollando nuevas vías de investigación que tratan de encontrar explicación a fenómenos descubiertos en los fondos marinos relacionados con la producción de hidrocarburos.

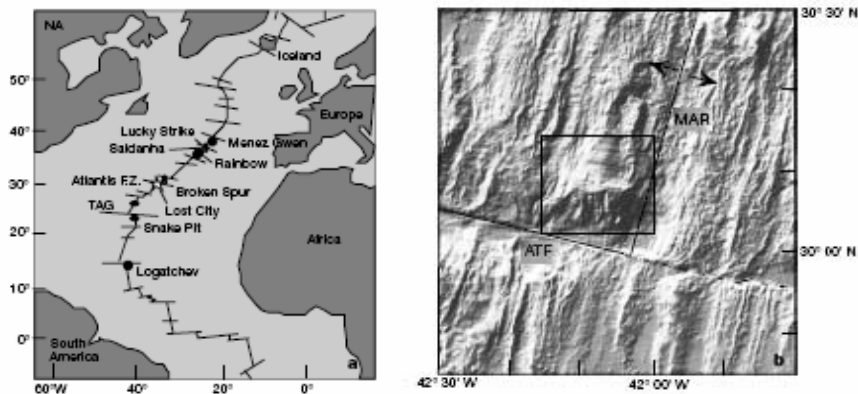
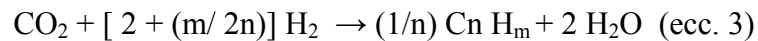


Figura 6. Situación geográfica del campo hidrotermal de la Ciudad Perdida en el Macizo Atlántico. (Kelley et al., 2001).

Así, Proskurowski et al (2008) tratan de encontrar explicación a los hidrocarburos de bajo peso molecular encontrados en los fluidos emanados en el campo hidrotermal de la Ciudad Pérdida (LCHF), situada a 30°N de la sierra Mid-Atlántica (MAR) (Kelley et al, 2001). En el LCHF, próximo a la cima del Atlantis Massif, a unos 15 km al oeste del eje del MAR (figura 6), se encuentran unas torres o chimeneas de carbonato de hasta 60 m de altura, que difunden fluidos de pH alto (9 – 11), a temperatura moderada (28- 90 °C), que reaccionan con el agua de mar y con las rocas (Figura 6).

La presencia de dichos hidrocarburos podría explicarse mediante reacciones de Fischer-Tropsch, en las cuales se produce el tránsito del dióxido de carbono a metano y la posterior formación de hidrocarburos en un ambiente rico en hidrógeno. (ecc. 3).



El hidrógeno se produciría en la reacción de serpentinización del olivino en serpentina y magnetita (Proskurowsky et al, 2008; Brazelton et al, 2006), según se muestra en el esquema de la figura 7.

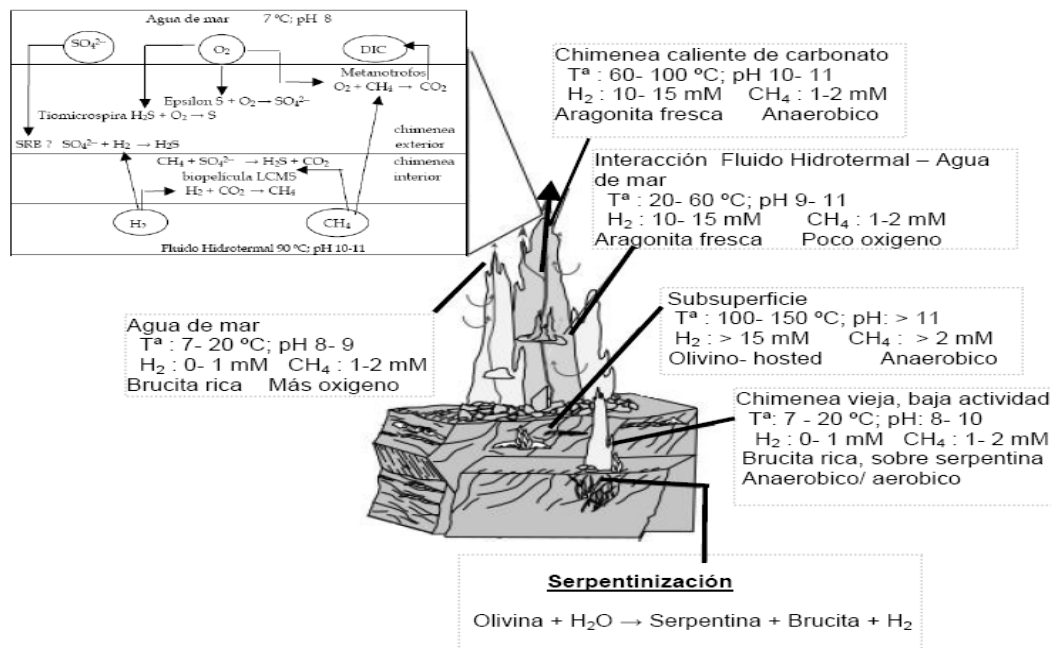


Figura 7. Modelo de la zonación biogeoquímica en el campo hidrotermal de la Ciudad Pérdida (LCHF). (Brazelton et al, 2006).

Los problemas que presentan las hipótesis de la teoría inorgánica sobre la formación del crudo de petróleo han sido discutidos con más detalle por diversos autores (Hunt, 1979; Bromley y Larter, 1986).

I.2.1.2. Teoría Microorgánica

Esta teoría sobre el origen del crudo de petróleo se basa en que es muy posible que la génesis del mismo, al menos en parte, proceda de formas animales y vegetales de organización muy primitiva como las algas, diatomeas, los protozoarios (foraminíferas).

La descomposición por el agua del plancton marino, constituido por plantas y animales microscópicos, podría proporcionar petróleo en ciertas condiciones. Esta idea viene avalada por la coexistencia de antiguas líneas costeras o de formaciones marinas, con ciertos yacimientos de petróleo.

Sin embargo en contra de esta teoría se encuentra la no posibilidad de explicar la disponibilidad de la enorme cantidad de sustancias madres necesarias para la producción de los miles de millones de toneladas de petróleo extraídas hasta el presente.

Una posible explicación sería que se hubiese producido un hundimiento o una brusca modificación de las condiciones de vida que haya provocado la muerte de numerosos animales marinos. El químico marino Mrazec, cree que sería posible la transformación de los restos orgánicos por una acción microbiana anaerobia, y el biólogo francés Laigret ha demostrado que el bacillus *Perfringens* puede producir fermentaciones, dando metano y hidrocarburos análogos a los petróleos. (Ourisson et al, 1984).

I.2.1.3. Teoría orgánica.

Hace aproximadamente 550 millones de años la concentración de CO₂ en la atmósfera era de 7.000 partes por millón, más de 18 veces la concentración encontrada hoy; las plantas y los animales terrestres eran muy distintos de los actuales, pero en el mar se desarrollaba un vasto ciclo vital similar al que tiene lugar en la actualidad. La mayoría de ese carbono atmosférico terminó en forma de rocas sedimentarias como la piedra caliza.

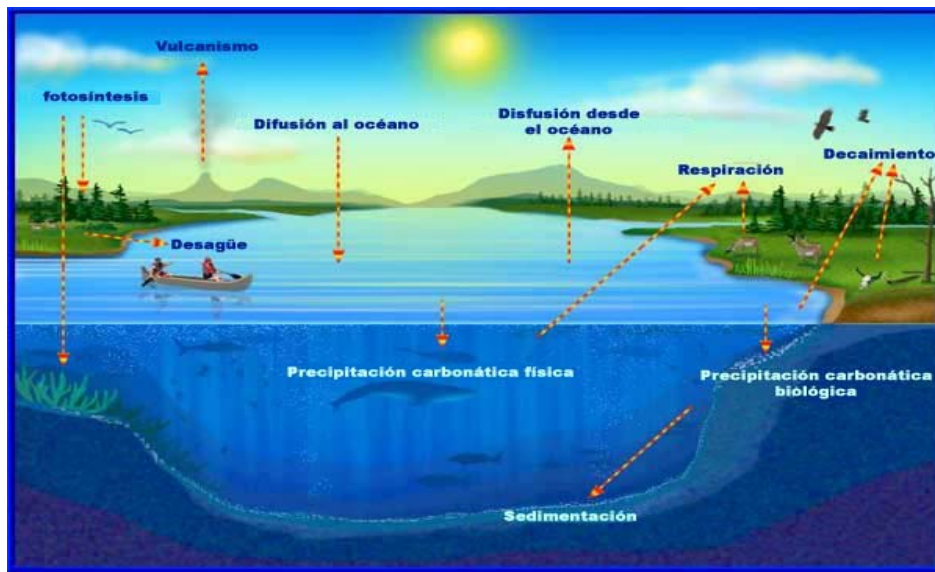


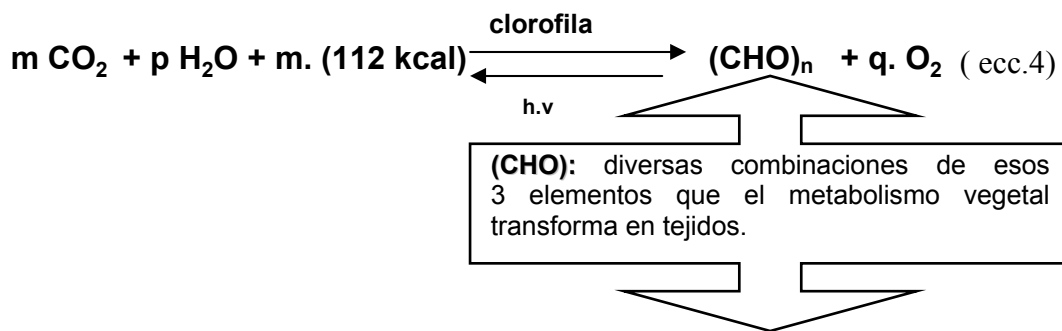
Figura 8. Ciclo del carbono en la naturaleza (En: www.seed.slb.com).

Los mecanismos que retiran el carbono de la atmósfera (figura 8) se llaman *sumideros de carbono*. Los océanos son tanto una fuente de CO₂ como sumideros de CO₂. Esto se debe a que el CO₂ contenido en el aire que está en contacto con la superficie del océano se disuelve en el agua y por lo tanto es eliminado de la atmósfera. Al mismo tiempo, el CO₂ disuelto es liberado a la atmósfera. El equilibrio entre estos dos procesos depende de muchos factores y cambia con el tiempo. Actualmente hay más CO₂ disolviéndose en los océanos que siendo liberado. Esto significa que precisamente ahora los océanos son un sumidero de CO₂.

Otro sumidero de CO₂, por ejemplo, son las plantas verdes que consumen dióxido de carbono durante el proceso de fotosíntesis.

La fotosíntesis, cuyo nombre derivada de la combinación de las palabras del griego antiguo φωτο (foto) "luz" y σύνθεσις (síntesis) "unión", es el proceso a través del cual las plantas verdes utilizan la energía de la luz solar para fabricar carbohidratos a partir del dióxido de carbono y el agua, en presencia de la clorofila.

Mediante la combinación del dióxido de carbono y del vapor de agua del aire, con la ayuda de la clorofila tiene lugar la **producción de carbohidratos** (ecc. 4).



Los procesos fotosintéticos son el responsable último de la producción de casi toda la materia orgánica de los océanos. (Sorokin, 1971; Menzel, 1974).

Incontables millones de pequeñísimas plantas marinas (*el fitoplacton*) convertían el dióxido de carbono de la atmósfera en materia vegetal, mediante un proceso químico, análogo al que efectuaban los árboles, plantas y algas para fabricar las sustancias necesarias para su crecimiento, la fotosíntesis.

Innumerables animales marinos diminutos (*el zooplacton*) se alimentaban de las plantas y, a su vez, tanto las plantas como los animales constituían el alimento de numerosos peces.

Durante millones de años, los restos de toda esta materia orgánica se fueron acumulando en el fondo del mar conjuntamente con partículas de barro y fragmentos de roca provenientes de la erosión de la superficie terrestre. Sucesivas capas de cientos de metros de espesor se fueron apilando de forma que el gran peso de las capas superiores consolidó las inferiores hasta formar rocas.

Las rocas así originadas por deposición del material sedimentable de las aguas se llaman *sedimentarias*. Éstas actuaron como una fábrica en la cual se fue elaborando petróleo con los organismos muertos, constituyendo lo que se conoce como *rocas madre*.

La *primera teoría orgánica del origen del crudo del petróleo (teoría biogénica)* se debe a Engler (1911). En ella se supone que el petróleo procede de la descomposición de la materia orgánica constituida por organismos vivos acuáticos, vegetales y animales, y microorganismos vivos que forman el plancton marino.

Establece tres etapas para la formación del crudo, que son las siguientes:

Primera: grandes cantidades de materia orgánica se acumulan en fondos marinos próximos a la costa, y se descomponen por acción bacteriana. Los carbohidratos y las proteínas son convertidos en gases y materias solubles en agua, y de esta forma son desalojados del depósito, permaneciendo en él constituyentes del tipo ceras, grasas y otras materias solubles en aceite (Requejo y Quinn, 1983; Speight, 1991).

Segunda: altas presiones y temperaturas causan desprendimiento de CO₂ de los compuestos con grupos carboxilo, y de agua de los ácidos hidroxílicos y de los alcoholes, dejando un residuo bituminoso (Walters, Rooney y Horfnafius, 1995). La exposición continua a calor y presión provoca un ligero craqueo que conduce a la formación de olefinas (*protopetróleo*). (Curiale y Frolov, 1998; Speight, 1991).

Tercera: los compuestos insaturados del protopetróleo (olefinas) polimerizan favorecidos por catálisis natural, y a partir de las poliolefinas surgen parafinas y naftenos. Los aromáticos se presume que se formen o directamente por craqueo o bien por reacciones de condensación, o incluso durante la descomposición de las proteínas (Speight, 1991).

La teoría orgánica más aceptada actualmente sobre el origen del petróleo sostiene que el crudo de petróleo básicamente es el resultado de la acumulación de

hidrocarburos formados o bien directamente por organismos vivos o hidrocarburos formados por la alteración térmica de materia orgánica de rocas sedimentarias.

Es decir que el origen del crudo de petróleo está asociado con el depósito de detritos orgánicos en, y en el desarrollo de, rocas sedimentarias de grano fino en ambientes marinos, salobres o no marinos (Tissot y Welte, 1978; Speight, 1991).

Estudios geológicos y geoquímicas de petróleos y sedimentos, realizados en las pasadas décadas, muestran claramente que la mayoría del petróleo se originó a partir de materia orgánica enterrada en cuencas sedimentarias. Aunque los detalles de esa transformación y el mecanismo del proceso de expulsión de la roca madre y la acumulación en un yacimiento, al encontrar en su migración una roca cobertera, no se conocen con exactitud, se cree que el proceso de formación del petróleo sigue dos caminos distintos, tal y como se muestra en el esquema de la figura 9 y transcurre en tres etapas denominadas: *Diagénesis*, *Catagénesis* y *Metagénesis*. (Hunt, 1996).

Entre un 10 y un 20% del crudo de petróleo se forma directamente a partir de los hidrocarburos sintetizados por organismos vivos, como se muestra en la 1ª vía de la figura 9. La mayor parte de las primeras moléculas de hidrocarburos formadas contienen más de 15 átomos de carbono por cadena e incluso son fácilmente reconocibles estructuras biológicas.

La otra fuente de hidrocarburos, la observada en la 2ª vía de la figura 9, tiene como punto de partida a lípidos (ácidos grasos), proteínas y carbohidratos procedentes de materia orgánica de rocas sedimentarias.

Durante la Diagénesis, etapa en la que se producen una serie de procesos biológicos, físicos y químicos de alteración de los desechos orgánicos a temperatura relativamente baja (abarca un intervalo de temperatura de aproximadamente 50 °C), se forma el kerógeno (Tissot y Welte, 1978; Durand, 1980). Cuando el kerógeno es enterrado en profundidad a altas temperaturas, se descompone térmicamente en *bitumen*, que aparece relleno poros y grietas de areniscas, calizas o sedimentos arcillosos, y a partir de éste se forma el crudo (Hoiberg, 1964). Estas transformaciones del kerógeno tienen lugar en una primera etapa de la *catagénesis*.

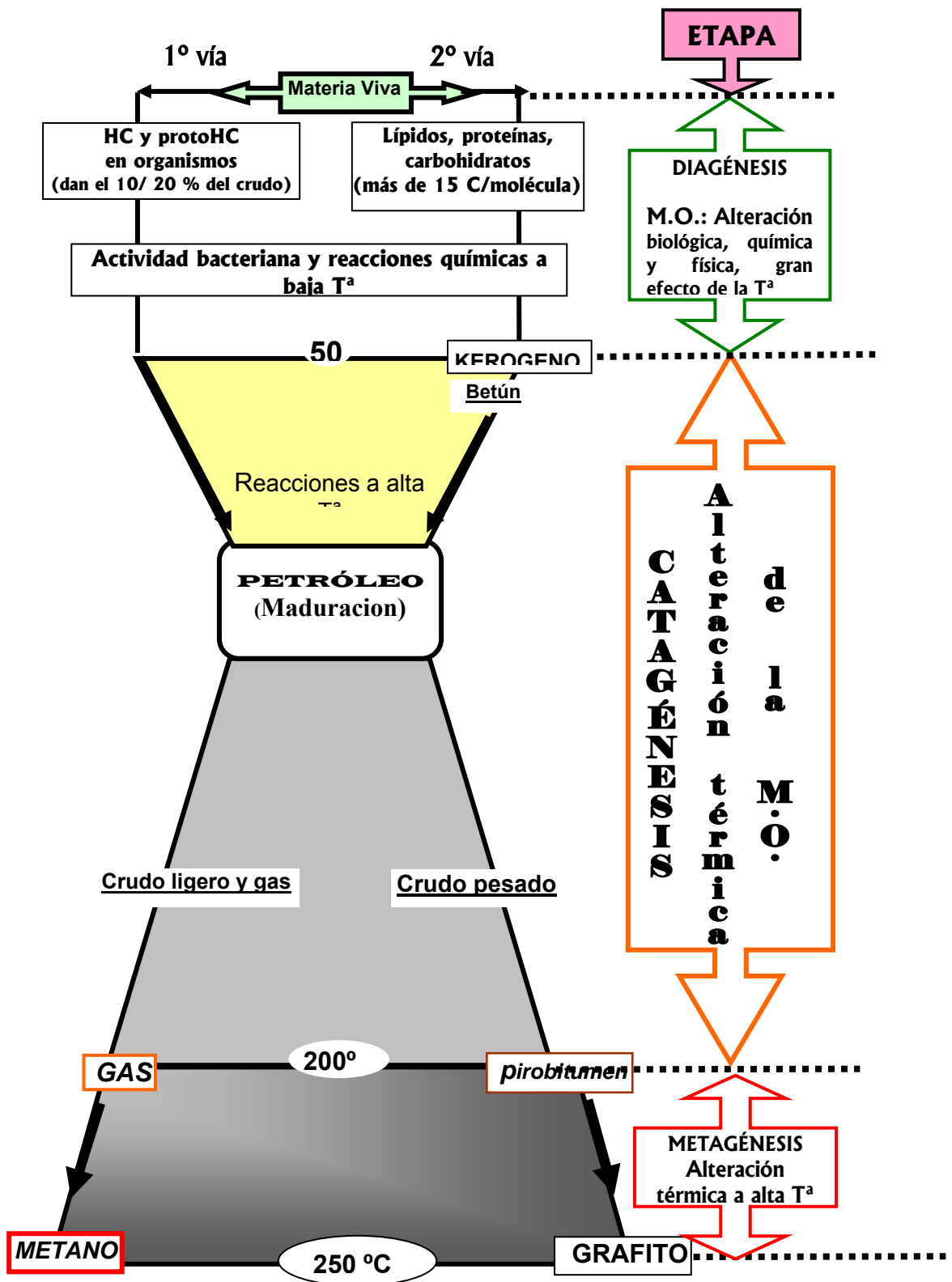


Fig. 9. Etapas de la formación del petróleo (En: Hunt, 1995)

Si el crudo es enterrado a altas temperaturas (200-250°C) se pueden producir distintas transformaciones, durante la etapa conocida como *metagénesis*. Durante ésta si se incrementan las pequeñas moléculas ricas en hidrógeno se obtiene como producto final metano, y si crecen largas cadenas de moléculas deficientes en hidrógeno se obtiene grafito (figura 9).

Sin embargo el mecanismo exacto mediante el cual el kerógeno produce crudo de petróleo es incierto y especulativo (figura 10); hay varias teorías y cada uno de los proponentes esgrime razones en su defensa.

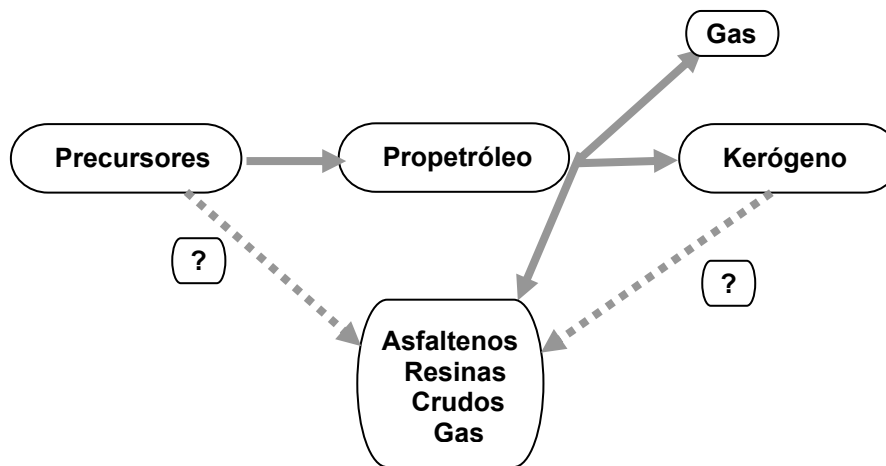


Figura 10. Esquema de las vías por las que se puede haber formado el crudo de petróleo (Speight, 1998).

Por tanto el petróleo se forma en depósitos de roca sedimentaria y generalmente en lugares en los que hubo mar. Al ser una sustancia líquida, su presencia no se localiza habitualmente en el lugar en el que se generó, conocido como roca madre (Espitalie et al, 1977), sino que ha sufrido previamente un movimiento de migración por efecto de la presión de las capas superiores, filtrándose a través de rocas porosas hasta encontrar una salida al exterior, en cuyo caso parte se evapora y parte se oxida al entrar en contacto con el aire, o bien sigue migrando hasta encontrar una roca no porosa que le impida la salida, conocida como *roca cobertera*,

roca casquete o roca sello. En este último caso se habla de un yacimiento, reservorio o *roca almacén* (Speight, 1990).

Cuando la roca porosa o la arena se extienden hasta la superficie terrestre se producen los llamados *afloramientos*, originándose la evaporación de los componentes más volátiles y formándose el betún. También puede darse el caso de que en la migración del crudo sus componentes más volátiles, gases, encuentren un resquicio o abertura por la cual puedan manar al exterior, por haberse originado fallas o pequeñas fracturas de los estratos terrestres.

El petróleo se encuentra a menudo situado entre una capa superior de hidrocarburos gaseosos y una inferior de agua salada. Los yacimientos están siempre localizados en un punto estructural o en una anomalía natural que permita al petróleo acumularse en la parte alta, y con una capa impermeable como techo que impida su escape. Las trampas más corrientes en que se acumula el petróleo tras la migración son: los anticlinales, las fallas que han puesto a un material impermeable en contacto con una roca almacén, y los domos de sal en forma de seta.

1.2.2. Composición del crudo de petróleo.

El petróleo desde el punto de vista químico es una mezcla compleja compuesta fundamentalmente por hidrocarburos, y en menor proporción por compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales. Es un fluido espeso, de color y composición variables, con una densidad específica a 15 °C que se encuentra entre 0,750 y 1,000; aunque en la mayoría de los crudos ésta en el intervalo comprendido entre 0,800 a 0,950 (Speight, 1998).



Figura 11. *Diferentes tipos de crudos.* (En: www.ifp.com, agosto/2008)

Su color y apariencia varían desde un líquido transparente ligeramente coloreado a un líquido rojizo o un fluido espeso y viscoso casi negro (figura 11); siendo función del contenido de resinas neutras presentes en el crudo (Erij et al., 1985).

La clasificación más burda, pero no menos importante de los crudos de petróleo se establece en función de su densidad, que será menor a medida que aumenta la relación H/C. Esta variación en la densidad es consecuencia de las diferencias en la composición química. Para clasificar a los crudos de petróleo atendiendo a su densidad se utiliza el grado API (Instituto Americano del Petróleo), que está definido como:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5/\rho_r) - 131,5$$

Siendo: ρ_r la densidad relativa 15 °C/15 °C)

Tabla 1. Tipos de crudo de petróleo según API (En:Wauquier, 2004)

CRUDOS	°API	EJEMPLO
Muy Ligero	≥ 37	Mar del Norte
Ligero	33-37	Arabia Ligero
Medio	28-33	Irán Pesado
Pesado	20-28	Maya
Muy Pesado	≤ 20	Boscán

El número de compuestos elementales que existen en el crudo es elevado y sus proporciones relativas varían entre límites muy amplios dando a cada crudo una individualidad propia. El tamaño de estas moléculas oscila generalmente entre 1 y 50 átomos de carbono, aunque puede contener moléculas más grandes.

El contenido en hidrocarburos oscila entre un 50%, como el de algunos crudos pesados de Méjico o Mississippi, hasta un 97- 98 % como es el caso de los petróleos de Pennsylvania.

En la composición de los diferentes crudos de petróleo conocidos se han encontrado amplias proporciones de componentes hidrocarbonados, de las series parafínica, nafténica y aromática (Bestougeff, 1967), además de compuestos que

contienen nitrógeno, oxígeno y azufre en menor proporción, a la par que trazas de una gran variedad de compuestos que contienen metales (Tabla 2).

Los compuestos no hidrocarbonados se concentran usualmente en las fracciones de punto de ebullición más alto del crudo (Rostler, 1965; Altgelt y Gouw, 1979; Speight, 1991).

Tabla 2. Clases de componentes del crudo de petróleo.

Constituyentes	Puros	Hidrocarburos	Alcanos	
			Alquenos	
			Naftenos	
			Aromáticos	
			Otros hidrocarburos	
		Compuestos heteroatómicos	Compuestos orgánicos heteroatómicos	De azufre
				Oxigenados
				Nitrogenados
		Compuestos organometálicos		
	No destilables	Compuestos indefinidos químicamente	Asfaltenos	
			Resinas	
			Carbenos y carboides	
		Sales inorgánicas		
Metales				

El peso molecular de los hidrocarburos que constituyen el crudo varía desde los 16 uma del metano, hasta varios miles de uma para los asfaltenos. Los elementos predominantes son el carbono (84% - 87%) y el hidrógeno (11% - 14 %).

Existen otros elementos en menor proporción tales como el azufre (hasta un 8%), nitrógeno (hasta un 1,6%), oxígeno (hasta un 1,8%), y menores cantidades de metales como níquel, vanadio, hierro, que pueden sobrepasar en su conjunto las 1000 ppm. Además contiene pequeñas proporciones de otros no metales e impurezas (Speight, 1980). La cantidad de impurezas inorgánicas (sal común, arena, lodos, y otros sólidos) depende en gran medida del origen del crudo así como del cuidado en su manejo durante su transporte desde el yacimiento o terminal de carga, hasta la

refinería que lo procesa. Las sales están disueltas en el agua emulsionada con el crudo. Metales como níquel y el vanadio están combinados químicamente con compuestos orgánicos, siendo estos compuestos solubles en el petróleo.

Se debe destacar que la composición elemental del petróleo está integrada por pocos elementos, tal y como se muestra en la tabla 3 (Speight, 1991).

Tabla 3. *Composición elemental media del crudo de petróleo (Speight, 1998).*

Elemento	Símbolo químico	% (m/m)
Carbono	C	83,0 – 87,0
Hidrógeno	H	10,0 – 14,0
Nitrógeno	N	0,1 – 2,0
Oxígeno	O	0,05 – 1,50
Azufre	S	0,05 – 6.0

Los crudos de petróleo de distintos campos de producción e incluso dentro de un mismo yacimiento tienen características físico-químicas muy variables (Wauquier, 2004); sin embargo, una composición elemental media sería la que se muestra en la tabla 3 (Speight, 1991; Speight 1998).

Para conocer la composición del petróleo es necesario separar sus componentes. Dada su complejidad se escogió en un principio el hacerlo en base a la diferencia de peso molecular de los mismos, sin embargo este procedimiento no dio buenos resultados por la abundancia de isómeros de diversos compuestos presentes en el crudo.

Se recurrió entonces a técnicas de separación basadas en los diferentes tipos moleculares a los que pertenecían los constituyentes del crudo. Han sido numerosos los fraccionamientos analíticos estudiados para llevar a cabo la separación de los componentes del crudo para su aislamiento e identificación (Corbett y Petrosi, 1978; Altgel y Gouw, 1979; Tissot, 1984; Speight, 1991).

La terminología aplicada en dichas técnicas varía según las familias de compuestos que se determinen, y se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Tipos de análisis por grupos de compuestos para evaluar la composición del petróleo (Speight, 1998).

A)	PARAFINAS	ISOPARAFINAS	OLEFINAS	NAFTENOS	AROMÁTICOS
PIONA	X	X	X	X	X
PONA	X		X	X	X
PNA	X			X	X
PINA	X	X		X	X
B)	SATURADOS	RESINAS		ASFALTENOS	AROMÁTICOS
SARA	X	X		X	X
C)	SATURADOS	RESINAS		POLARES	AROMÁTICOS
SAPA	X	X		X	X

Entidades normalizadoras dentro del mundo del petróleo como el United States Bureau of Mines-American Petroleum Institute (USBM-API) (McKay et al, 1977; Francisco y Speight, 1984 han desarrollado procedimientos analíticos para efectuar las determinaciones del grupo A y las del grupo B (Jewell, et al, 1974).

El método para determinar SAPA requiere una preparación previa del crudo, separación de los asfaltenos antes del contacto de la alimentación con los adsorbentes (Altgelt y Gouw, 1979).

I.2.2.1. Constituyentes puros.

Los crudos están constituidos por mezcla de un gran número de compuestos químicos, fundamentalmente *hidrocarburos puros* (Bestougeff, 1967), tanto en estado gaseoso como líquido o sólido, que presentan distinta presión de vapor y temperatura de ebullición; el aumento del número de átomos de carbono de esos compuestos incrementa la dificultad para describir las distintas fracciones.

La identificación de los constituyentes del crudo de petróleo va pareja con el desarrollo de la industria petrolífera moderna y ya en los comienzos del siglo XX se habían aislado e identificado 175 hidrocarburos puros en el petróleo, gracias a los trabajos que desde 1927 iniciaron un grupo de investigadores del National Bureau of

Standars (USA), encabezado por Frederick D. Rossini, sobre la composición de un petróleo de la parte central de Estados Unidos (Fieser y Fieser, 1966).

I.2.2.1.1. Hidrocarburos.

Los hidrocarburos se consideran los elementos esenciales del petróleo. Están presentes en él en gran variedad y dependiendo del tipo de crudo, abundan más unas *familias* que otras, así tenemos crudos parafínicos, nafténicos, aromáticos. Pero además, en los procesos de refinado del crudo, se pueden generar hidrocarburos que no están presentes, o lo están en muy baja concentración, en el crudo de partida.

Es importante resaltar que la composición de los productos acabados (gasolinas, gasóleos, etc) condiciona las características de éstos, tanto desde el punto de vista operativo como de su evolución durante el almacenamiento. Por ello es necesario tener en cuenta las propiedades físico-químicas de las diversas familias en que normalmente se agrupan.

Los hidrocarburos contienen únicamente carbono e hidrógeno, y pueden ser clasificados en diferentes series o familias según su estructura, basada en la tetravalencia del carbono (Lefevre, 1978), cuyos componentes presentan características comunes. Las principales familias de hidrocarburos son:

Hidrocarburos alifáticos.

- Hidrocarburos saturados o parafínicos (alcanos).
- Hidrocarburos etilénicos u olefinas (alquenos).
- Hidrocarburos acetilénicos (alquinos).

Hidrocarburos cíclicos.

- Hidrocarburos cicloparafínicos, naftenos (cicloparafinas).
- Hidrocarburos aromáticos (arenos).

I.2.2.1.1.1. Alcanos.

Conocidos también como parafinas, son hidrocarburos de cadena abierta, para su nomenclatura se utiliza la terminación en *-ano*.

En ellos las uniones C-C corresponden a enlaces sencillos (σ), sigma, tanto de cadena normal o recta, como los de cadena ramificada, saturando mediante átomos de hidrógeno los restantes enlaces libres del carbono, hasta cumplir la tetravalencia del mismo.

La palabra parafina deriva del latín *parum* (apenas) + *affinis* aquí utilizado con el significado de "falta de afinidad" o "falta de reactividad". Son compuestos que presentan gran estabilidad química.

Su punto de ebullición aumenta a medida que crece el nº de átomos de C en la cadena; en los compuestos más pequeños, los de cadena más corta, el incremento que experimenta el punto de ebullición es de unos 25 °C por carbono, disminuyendo el incremento al aumentar la cadena, es decir el peso molecular.

Su densidad aumenta a medida que su cadena crece, es decir con su peso molecular; sin embargo, nunca supera el valor de 1,000: la variación que presenta del pentano (5 C/cadena) al pentacosano (25 C/ cadena) va desde 0,626 kg/ L a 0,791 kg/ L.

Se dividen en dos grandes grupos: parafinas lineales o n-parafinas y parafinas ramificadas.

En las parafinas ramificadas alguno de los átomos de hidrógeno ha sido sustituido por cadenas carbonadas; entre ellas se encuentran las *isoparafinas* y las *neoparafinas* (contienen un átomo de carbono terciario y cuaternario, respectivamente). Las ramificaciones pueden situarse en diferentes puntos de la cadena, lo que puede dar lugar a moléculas diferentes con igual fórmula empírica llamados isómeros, que presentan propiedades físicas y químicas distintas. El número de isómeros posibles crece rápidamente al aumentar el nº de carbonos y, por consiguiente, el peso molecular (18 para el octano y 10 359 para el hexadecano).

En las parafinas lineales los átomos de carbono forman una cadena recta. Algunos ejemplos de estos hidrocarburos se muestran en la en la figura 12.

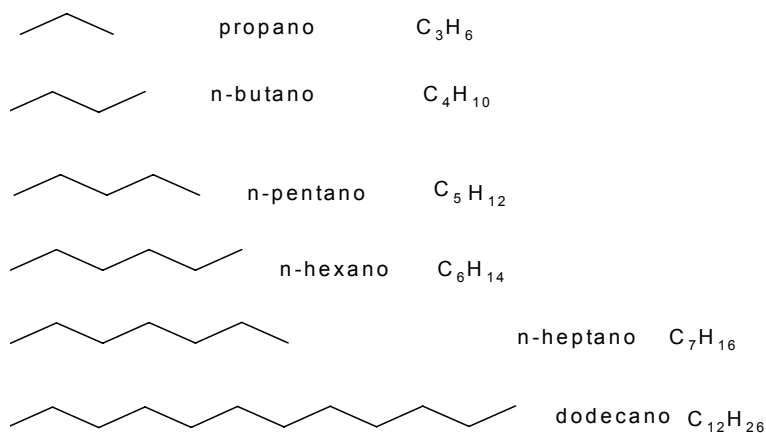


Figura 12. Ejemplos de alcanos normales.

Los que poseen de 1 a 4 átomos de C / molécula son gases, entre 5 y 20 líquidos y con más de 20 son sólidos.

Las isoparafinas tienen los átomos de carbono formando cadenas abiertas ramificadas. Tienen puntos de ebullición inferiores a los de las parafinas normales del mismo número de átomos de carbono (Wauquier, 2004).

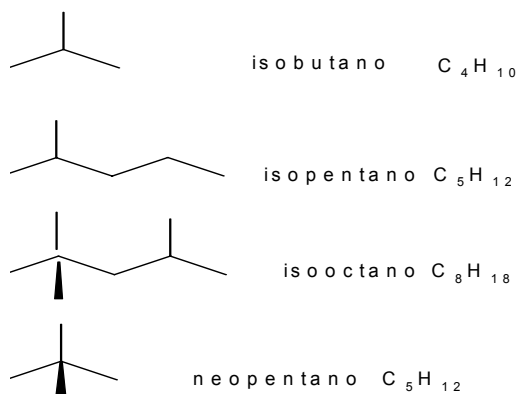


Figura 13. Ejemplos de alcanos ramificados (isoparafinas).

La proporción de parafinas en los crudos varía según el tipo de crudo, pero también en el propio crudo. La proporción de hidrocarburos parafínicos suele decrecer a medida que el peso molecular y la T^a de ebullición aumentan. Así en la fracción gasolina el contenido parafínico puede alcanzar el 80 %, mientras que en la fracción de aceites lubricantes un contenido del 30 % es un valor excepcionalmente alto (Speight, 2001).

Todas las parafinas normales de más de 12 átomos de C (n-dodecano) han sido aisladas en los crudos de petróleo; de hecho se han aislado todos los alcanos normales, sin excepción hasta el triacontano ($C_{33}H_{68}$); mientras que de las parafinas ramificadas se han aislado 37, incluyendo cuatro isómeros en C_6 , ocho isómeros en C_7 y diecisiete alcanos en C_8 .

Los crudos parafínicos pueden contener de un 20-50 % (m/m) de *n-parafinas* en la fracción gasóleo. Un gasóleo de un intervalo de ebullición 150-300 °C contiene todas las parafinas normales que puedan estar presentes en esta fracción.

A pesar de que las parafinas no son los constituyentes predominantes de los crudos nafténicos o asfálticos, si se han encontrado en algunos de ellos muy pequeñas cantidades de *parafinas normales*, como es el caso del crudo de Borneo en el que se han aislado en menos de un 1 % (m/m).

La fracción gasolina contiene una proporción apreciable de *isoparafinas*. Las más abundantes son los 2- y 3- metilderivados, y el 4-metilderivado está presente en pequeñas cantidades; predominan las parafinas poco ramificadas sobre las altamente ramificadas. Las isoparafinas se encuentran en todas las fracciones de destilación del petróleo, aunque la proporción tiende a disminuir al aumentar el punto de ebullición.

Aunque se han aislado isoparafinas (figura 14) en la fracción aceites lubricantes su contenido es demasiado pequeño para tener alguna influencia significativa en las propiedades físicas de los mismos. A medida que aumenta el peso molecular y la T^a de ebullición, la cantidad de parafina libre en la fracción de destilación disminuye, por ello la fracción gasóleo de vacío de ciertos tipos de crudos puede no contener parafinas libres (Speight, 2001).

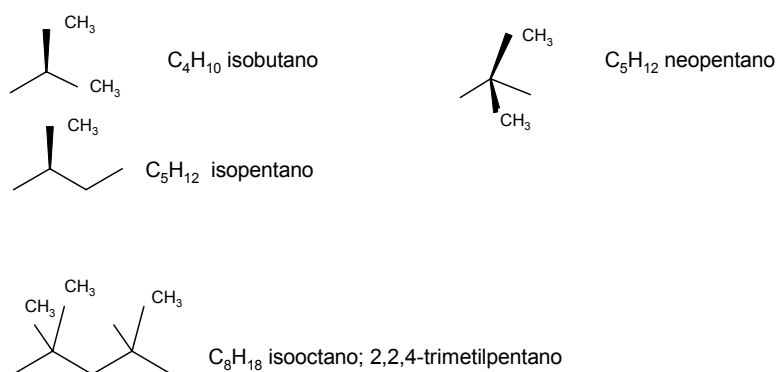


Figura 14. Isoparafinas de 3,4 y 5 átomos de carbono por cadena.

En crudos parafínicos también se pueden encontrar parafinas en la fracción *asfalteno*, pero no en la fracción gasóleo ni asfalteno de los nafténicos. Las parafinas en los asfaltenos se encuentran como cadenas alquílicas laterales (de 4 o más átomos de C) de anillos aromáticos y nafténicos.

En la fracción de bajo intervalo de ebullición (inf a 150 °C, Naftas) los constituyentes mayoritarios son las parafinas (Speight, 1999).

1.2.2.1.1.2. Alquenos.

Llamados también olefinas o hidrocarburos etilénicos, son hidrocarburos de cadena abierta, para su nomenclatura se utiliza la terminación *-eno*.

En ellos las uniones C-C se realizan mediante un doble enlace (C=C), formado por un enlace simple (σ), y otro (π) mucho más lábil. Igual que en las parafinas se saturan mediante átomos de hidrógeno los restantes enlaces libres del carbono, hasta cumplir la tetravalencia del mismo.

A medida que aumenta el número de dobles enlaces en la molécula el contenido de hidrógeno disminuye (tabla 5).

Tabla 5. Variación del contenido de hidrógeno con el número de dobles enlaces.

	etileno	propileno	butileno	2-buteno	1,3-butadieno	3-metil-1-buteno	3-metil-1,3-butadieno
Formula empírica	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₈
% H (m/m)	14,3	14,3	14,3	14,3	11,1	14,3	11,7

El término olefinas, que se aplica a estos compuestos, es propio de la industria del petróleo. Son compuestos insaturados, dada la labilidad del enlace π estos compuestos serán más reactivos que los correspondientes alcanos, y casi siempre reaccionan mediante reacciones de adición directa. Pueden presentar un único doble enlace (monoolefinas), dos (diolefinas) o más. Las diolefinas en las que los dos dobles enlaces están separados por un enlace sencillo se llaman conjugadas (tabla 6).

Tabla 6. Formulas y nomenclatura de algunos alquenos.

Compuesto	Nº enlaces	Formula		
		empírica	desarrollada	
Eteno	1	C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	C=C
Propeno	1	C ₃ H ₆	H ₃ C-CH=CH ₂	C-C=C
Buteno	1	C ₄ H ₈	H ₃ C-CH=CH-CH ₃	C-C-C=C
2-buteno	1	C ₄ H ₈	cis buteno-2	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$
			trans buteno-2	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \backslash \\ \text{C}=\text{C} \\ / \\ \text{C} \end{array}$
			isobuteno	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
1,3-butadieno	2	C ₄ H ₆	H ₂ C=CH-CH=CH ₂	

Son hidrocarburos de cadena abierta, aunque ésta puede ser lineal o recta y también presentar ramificación. La posibilidad de formar isómeros es mayor que en las parafinas, ya que a los isómeros de cadena o esqueleto se les unen los de posición (del doble enlace en la cadena carbonada) y los propios de esta serie los geométricos (disposición en el espacio de los grupos adyacentes al doble enlace) (figura 15). Así el hexadeceno presenta 93 650 posibles isómeros frente a los 10 359 del hexadecano.

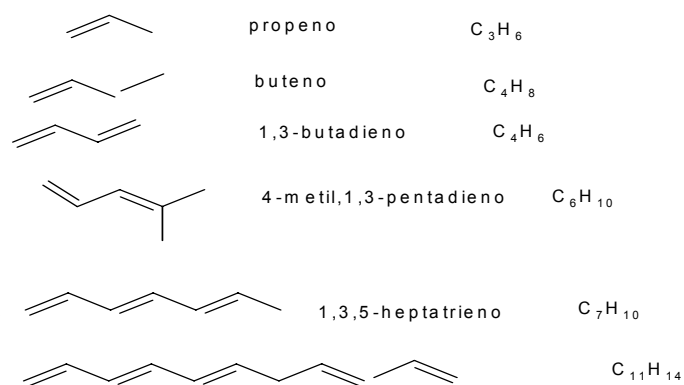


Figura 15. Ejemplos de alquenos (olefinas).

Son insaturados, más inestables y muy reactivos y por lo tanto más susceptibles de sufrir diferentes reacciones químicas. Tienen mayor densidad que las parafinas e isoparafinas del mismo número de carbonos.

Las olefinas normalmente no están presentes en el crudo, pero se encuentran en los productos procedentes de procesos de conversión de refinería como craqueo y coquización. Sin embargo en crudos de Pennsylvania se ha detectado la presencia de proporciones considerables de olefinas.

Determinaciones espectroscópicas y químicas han detectado que tanto en el crudo como en las fracciones de destilación, hay un 3 % (m/m) de olefinas (Speight, 1991). *Las olefinas son muy inestables, aceleran la degradación de la fracción diesel proveniente de procesos de conversión* (Adiwar and Batts, 1995).

I.2.2.1.1.3. Cicloalcanos.

Denominados también cicloparafinas o naftenos, son hidrocarburos de cadena cerrada que, presentan una ciclación total o parcial del esqueleto carbonado; es decir que son hidrocarburos saturados cíclicos que pueden contener cadenas laterales alquídicas, especialmente metilénicas. Se nombran anteponiendo la palabra ciclo al nombre del hidrocarburo alcano que contiene el mismo número de C que él (Figura 16).

Al presentar la misma fórmula empírica que la serie olefínica con un solo doble enlace, son isómeros suyos, pero no presentan enlaces dobles en las uniones C-C, sino que son hidrocarburos saturados, y sus propiedades son notablemente diferentes. Por lo tanto pueden presentar muchos isómeros, dependiendo del número y posición de los grupos parafínicos y del número de átomos de carbono en el grupo nafténico.

Tienen temperaturas de ebullición y densidades superiores a los alcanos y alquenos del mismo número de átomos de carbono. Pueden presentar cadenas laterales, lineales o ramificadas.

El término nafténico es propio de la industria del petróleo. Igual que ocurre con los parafínicos, la proporción de nafténicos en el crudo varía con la procedencia de éste. Si bien sólo una pequeña cantidad de compuestos representativos ha sido aislada, derivados del ciclopentano, ciclohexano y decahidronaftaleno están ampliamente representados en las fracciones del crudo (Speight, 2001).

Los naftenos monocíclicos presentes en el crudo son principalmente ciclopentano y ciclohexano alquilsustituidos. Los grupos alquílicos que predominan como sustituyentes son generalmente de cadena corta como el metilo (figura 16), etilo e isopropilo; pero existen también cicloalcanos formados por 2, 3, ó más anillos condensados (los de 4 y 5 anillos son marcadores bioquímicos) (Wauquier, 2004).

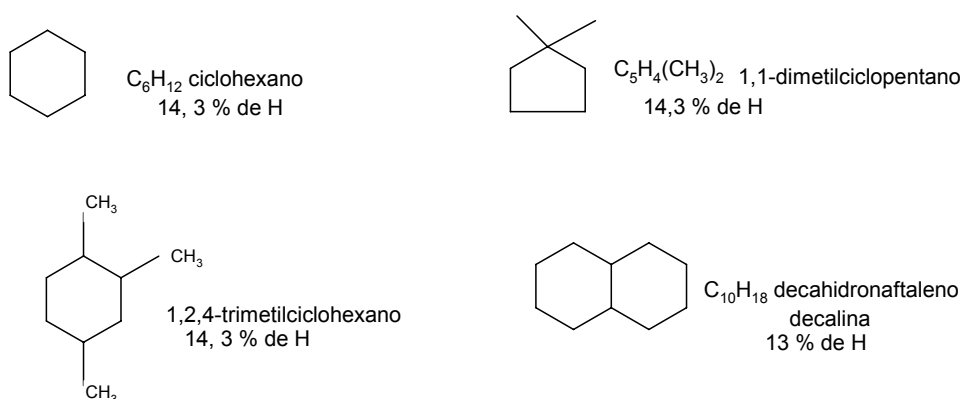


Figura 16. *Cicloalcanos mono y bicíclicos.*

Al aumentar el peso molecular de los naftenos en la fracción nafténica aumentan las moléculas complejas (anillos condensados) de hasta cuatro o cinco anillos nafténicos que contienen distintas cadenas laterales parafínicas, con predominio de los anillos de seis carbonos (hexa-).

Sin embargo los anillos de cinco carbonos (penta-) mantienen su presencia en las grandes moléculas complejas de alto peso molecular. (Speight, 1998).

También están presentes en el petróleo naftenos policíclicos como los *terpenos* ($C_{10}H_6$), y estas moléculas (con frecuencia designadas como hidrocarburos puente-anillo) se encuentran en las naftas pesadas (intervalo de ebullición 150- 200 °C). También ha sido comprobada su presencia en los crudos procedentes de las pizarras bituminosas (Bondar et al, 1998).

Los compuestos terpénicos se pueden considerar como biomarcadores porque su identificación y cuantificación en los crudos permitirá evaluar su maduración y predecir su procedencia (Hauser et al, 1999) (figura 17).

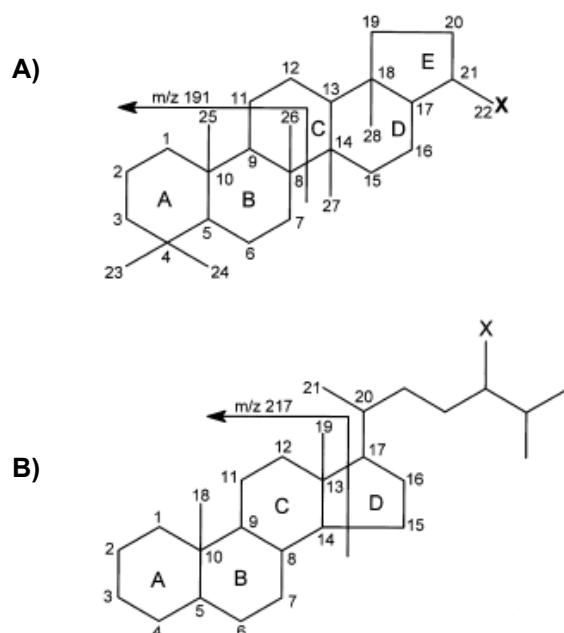


Figura 17. A) Triterpano penta cíclico (Hopano, C_{30} ; $X = C_3H_7$); B) Esterano (Colestano, $X = C_7H_{15}$). (Hauser et al, 1999).

Los anillos nafténicos pueden poseer un variado número de átomos de carbono, y de entre los hidrocarburos sintetizados hay anillos de 3-, 4-, 5-, 6- 7- 8 carbonos. De los trabajos realizados se deduce que las fracciones del crudo contienen principalmente anillos de 5 y 6 átomos de carbono y son las fracciones de bajo punto de ebullición las que contienen sólo esos naftenos.

Estudios termodinámicos muestran que los anillos nafténicos de 5 y 6 átomos de carbono (figura 15) son más estables. Los ácidos nafténicos contienen principalmente esos anillos. (Speight, 2001) (figura 18).

Las cicloparafinas están representadas en todas las fracciones del crudo en las que los constituyentes moleculares poseen más de 5 átomos de carbono. Algunas series cicloparafínicas contienen anillos de 5 ó 6 carbonos asociados o sus combinaciones (estructuras policíclicas).

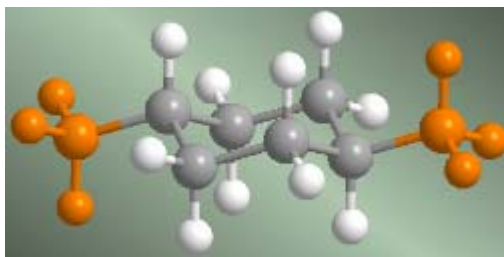


Figura 18. Modelo del 1,3-dimetilciclohexano.

El contenido de cicloparafinas en el petróleo es muy variable, puede ser de hasta un 60 % del total de los hidrocarburos presentes en él. Sin embargo, en los diferentes cortes de destilación del crudo no varía considerablemente, generalmente permanece dentro de límites bastante cerrados. No obstante, la estructura de estos constituyentes puede cambiar de un crudo a otro, incluso en el mismo tipo de crudo, en función del peso molecular o el intervalo de destilación de la fracción individual.

La principal variación estructural de los naftenos es el número de anillos presentes en la molécula. En los mono y biciclos, los que predominan en las cicloparafinas de la fracción de bajo punto de ebullición del petróleo, va aumentando la presencia de cadenas alquílicas al incrementarse el peso molecular y el punto de

ebullición. Las fracciones de alto punto de ebullición, como la de aceites lubricantes, puede contener naftenos de 2 a seis anillos por molécula.

Las fracciones más pesadas del crudo presentan mayor peso molecular y más alto punto de ebullición, por consiguiente en ellas se incrementa el contenido de especies cicloparafínicas (nafténicas).

En los crudos asfálticos (nafténicos), la fracción *gasóleo* puede contener cantidades considerables de sistemas de anillos nafténicos que aumentan más en función de los tipos moleculares de los asfaltenos. Si aumenta el peso molecular de la fracción, la producción de sistemas de anillos nafténicos condensados y anillos nafténicos alquilsustituídos aumenta. Se cumple también la premisa de que las cadenas alquílicas que llevan los sistemas de anillos nafténicos son generalmente más largas que las de los alquil sustituyentes que llevan los sistemas aromáticos. De ellos se pueden deducir estructuras hipotéticas para los constituyentes asfálticos. (Speight, 2001).

En la fracción *asfaltenos*, pueden aparecer sistemas de anillos nafténicos condensados libres. Los trabajos realizados, en general, apoyan la aparición de sistemas combinados aromático-nafténico en los que hay una variada sustitución por sistemas alquílicos. Eso es también una evidencia de que, en general, los sistemas aromáticos son responsables de la polaridad de los constituyentes asfálticos. Los heteroátomos pueden favorecer que ocurra en o entre sistemas aromáticos (pseudoaromáticos) (Speight, 2001).

I.2.2.1.1.4. Aromáticos.

Denominados también bencénicos o arénicos. Son hidrocarburos de cadena cerrada, cíclicos y poliinsaturados. Pueden ser mono o polinucleares, estos a su vez pueden haberse formado por uniones entre anillos o por condensación entre los mismos.

El benceno (C_6H_6) es el más sencillo de todos ellos y su estructura la base elemental común a todos (figura 19). Los compuestos de esta serie pueden tener uno, dos, tres o más núcleos de benceno. Su presencia en la naturaleza está ampliamente documentada (Sakarnen y Ludwig, 1971; Durand, 1980; Weis y Edwards, 1980).

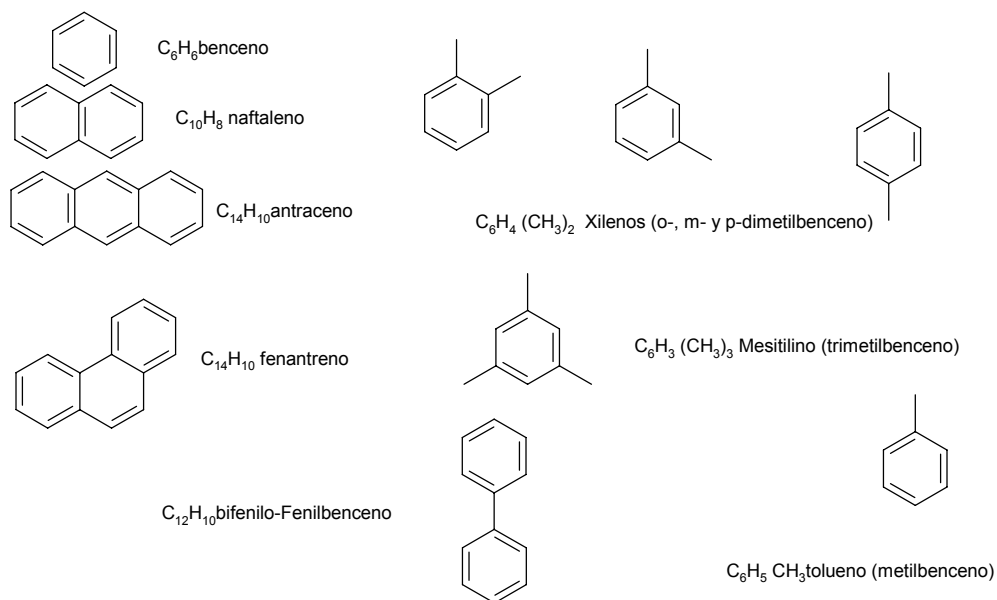


Figura 19. Hidrocarburos aromáticos: formulas empírica y estructural.

Los que tienen más de un núcleo de benceno se denominan también aromáticos polinucleares (PAH). Si aumenta el número de anillos en la molécula aumenta la aromaticidad y el peso molecular. Diversos autores han estudiado la reactividad relativa de los compuestos de las distintas familias de hidrocarburos, y concluyen que, en general, desde el punto de vista de reactividad creciente el orden es parafinas, naftenos, aromáticos, olefinas, diolefinas (White, 1997).

Si las uniones son por condensación, tendremos los diaromáticos (dos anillos bencénicos, naftaleno y derivados), triaromáticos (tres anillos bencénicos; antraceno y fenantreno y sus derivados), etc.

A dichos núcleos pueden unirse cadenas parafínicas, nafténicas, olefínicas o mixtas, dando lugar a multitud de productos que van desde compuestos de bajo peso molecular (benceno, tolueno) hasta compuestos de pesos moleculares muy altos

(figura 20). Presentan temperaturas de ebullición parecidas a los naftenos, pero mayores densidades (Wauquier, 2004).

Todos los crudos contienen aromáticos en proporciones que van desde el 10 al 50 % (m/m) o superior, dichas proporciones varían según sea la procedencia del crudo; la mayoría de los arenos contienen cadenas parafínicas, anillos nafténicos y aromáticos condensados (Eglinton y Murphy, 1969; Tissot y Welte, 1978; Speight, 1981; Brooks y Welte, 1984; Speight, 2001).

El contenido de aromáticos en el crudo aumenta, en general, a medida que lo hace el peso molecular. En el crudo se han aislado hidrocarburos constituyentes aromáticos de mono y biciclo que contienen entre 6 y 13 átomos de carbono por molécula, como se muestra en la tabla 7 (Speight, 2001).

Tabla 7. *Constituyentes aromáticos predominantes en el crudo (Speight, 2001).*

monociclos	Nº C	biciclos	Nº C
benceno	6	1,2,3-trimetilbenceno	9
tolueno	7	1,2,3,4-tetrametilbenceno	10
etilbenceno	8	2-metilnaftaleno	11
m-xileno	8	2,6-dimetilnaftaleno	12
1-metil-3-etilbenceno	9	trimetilnaftaleno	13
1,2,4-trimetilbenceno	9		

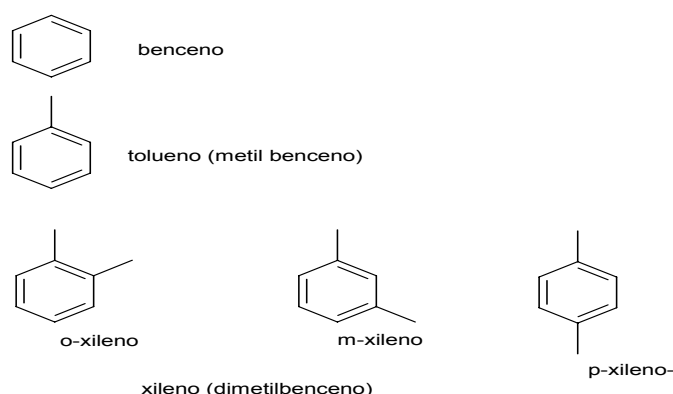


Figura 20. *Fórmulas desarrolladas del metil y dimetilbenceno.*

Los aromáticos sin anillos nafténicos o derivados alquilsustituidos sólo están en las fracciones del petróleo de bajo punto de ebullición, como las gasolinas (Kapur et al, 2000). En ellas se encuentra además del benceno sus homólogos, como el tolueno y los isómeros del xileno (figura 20). Benceno, Tolueno y Xilenos son materias primas fundamentales en petroquímica.

Se ha identificado en el crudo además del 1- y 2-metilnaftaleno, otro alquilnaftaleno simple; de modo que se ha encontrado hasta un 0,12 % (m/m) de dimetilnaftalenos, mayoritariamente el isómero 1,6- con menor cantidad del 1,3. y el 1,7- en el crudo de Borneo (Speight, 1998; Kapur et al, 2000). Aromáticos sin anillos nafténicos raramente aparecen en las fracciones pesadas, como la de aceites lubricantes. En las fracciones de moléculas pesadas (alto peso molecular), los anillos generalmente son condensados. Los componentes con dos anillos aromáticos suelen ser derivados del naftaleno y, los de tres pueden ser derivados del fenantreno; generalmente favorecida su formación por la naturaleza de los productos que originalmente están presentes en el crudo.

Todos los hidrocarburos que contienen anillos aromáticos en los que se presentan sustituciones por cadenas alquílicas y anillos nafténicos, son considerados como compuestos aromáticos. Se han identificado en el crudo una variedad de hidrocarburos aromáticos pericondensados policíclicos tales como el metilcriseno, metil y dimetilperilenos, y benzofluorenos. El criseno y los homólogos del benzofluoreno parecen predominar sobre los del pireno (Speight, 2001).

Hay que resaltar que en la fracción del crudo de mayor punto de ebullición, las estructuras más policíclicas aparecen como sistemas naftenoaromáticos. En esa fracción del crudo, los naftenoaromáticos junto con los hidrocarburos nafténicos, son los compuestos mayoritarios, es decir que su porcentaje es el más alto respecto al resto de compuestos hidrocarbonados presentes en la misma (Speight, 2001). Tetralina y metil-, dimetil-, metiletil-, y tetrametiltetralina han sido encontrados en algunos crudos, particularmente en pesados, y en crudos nafténicos.

En la fracción gasóleo atmosférico (intervalo de destilación 260- 345 °C) se encuentra un amplio contenido de aromáticos y una cantidad apreciable de

constituyentes polares (Altgelt y Boduszynski, 1994; Speigth, 1999, 2001). Pueden estar presentes, junto con, mono y dinaftenos, alquilbencenos y alquilnaftalenos, pequeñas cantidades de naftenos y aromáticos de mayor número de anillos. El contenido de azufre en general está entre 1,5 y 3,0 % (m/m) pero, ocasionalmente puede alcanzar un 4,5 % (m/m). Las formas en que se encuentra suelen ser dialquil-, alquilaril-, y arilarilsulfuros y los alquiltiofenos y benzotiofenos, y también pueden encontrarse algunos derivados del benzotiofeno. El contenido de nitrógeno, generalmente, es de unos cientos de ppm, pero puede superar los 1 500 ppm en algunos crudos.

En los asfaltenos se encuentran complejos sistemas aromáticos policíclicos heteroatómicos de alto peso molecular y punto de ebullición muy elevado.

Los hidrocarburos aromáticos en general son causa de problemas sanitarios y medioambientales, por ello su contenido en combustibles y carburantes está limitado, ya que una consecuencia directa de la combustión de combustibles líquidos es la posibilidad de emanar a la atmósfera, a través de los gases de exhaustación generados en ella, esos compuestos (Mastral et al., 1999).

Por ello se ha desarrollado legislación Europea e Internacional que tratan de paliar ese problema controlando el contenido máximo de esos hidrocarburos presente en los combustibles.

El contenido de aromáticos (UNE-EN 14517) máximo permitido (RD 1700/ 2003), hasta el 1 de enero de 2005, era del 42 % (v/v). A partir de esa fecha se sitúa en un 35,0 % (v/v) (Art 1.RD 1700/ 2003), manteniéndose en ese valor en la actualidad (RD 61/ 2006). Para el benceno el límite máximo permitido, se ha mantenido en el 1,0% (v/v) (UNE- EN ISO 12177), desde diciembre del 2003 hasta la actualidad (RD 1700/ 2003; RD 61/ 2006)

El valor del límite máximo para el contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH), fijado en el 2003 en el 11% (m/m) (EN ISO 12916) (RD 1700/ 2003), para el gasóleo destinado a automoción, ha permanecido inalterado hasta la época actual (RD 61/ 2006).

A las razones sanitarias y medioambientales para limitar el contenido del benceno y de los compuestos aromáticos, hay que añadir su capacidad para deteriorar diversos catalizadores utilizados en procesos de conversión por su tendencia a formar coque, sobre todo los de alto peso molecular.

I.2.2.1.1.5. Otros hidrocarburos.

Se puede hablar de hidrocarburos mixtos o híbridos, están formados por uniones entre los alcanos, alquenos o cicloalcanos y los aromáticos. Serán, por lo tanto, combinaciones entre hidrocarburos de cadena abierta y de cadena cerrada, tanto de naturaleza alifática como aromática.

En las moléculas de estos hidrocarburos existen distintos elementos estructurales, a saber: anillos aromáticos, anillos de cicloalcanos pentagonales y hexagonales y cadenas de alcanos. La combinación de estos elementos puede ser extraordinariamente variada y, el número de isómeros formados, enorme.

En la fracción queroseno de petróleos rusos (Érij et al, 1985) se han identificado hidrocarburos bicíclicos híbridos como la tetralina (tetrahidronaftalina) y algunos de sus homólogos. La fracción aceite lubricante está casi por completo integrada por hidrocarburos mixtos que pueden dividirse en tres tipos: alcanos-cicloalcanos, alcanos-arenos y alcanos-cicloalcanos-arenos.

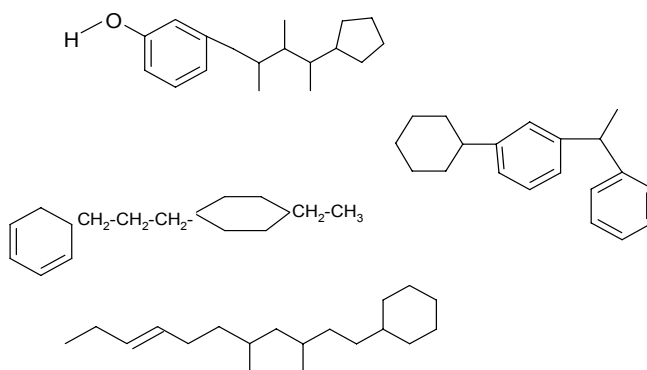


Figura 21. Estructuras mixtas de hidrocarburos.

Los alcanos-cicloalcanos suelen corresponder a alcanos de cadenas largas con sustituyentes de cicloalcanos o bien naftenos con distinto grado de aromatización y con cadenas laterales de alcanos más cortas.

Los del segundo grupo, alcanos-arenos, constan, probablemente, de alcanos de cadenas largas con sustituyentes de fenilo al final de la cadena. Estos compuestos pueden entrar en la composición de parafinas y cerasinas.

Los del tercer grupo, aquellos que poseen en su molécula todos los elementos estructurales- alcanos-cicloalcanos-arenos- están ampliamente difundidos entre los hidrocarburos de la parte macromoleclar del crudo de petróleo.

Los crudos de petróleo pueden tener también en pequeñas cantidades (trazas), otros hidrocarburos como las diolefinas, alquinos (acetilénicos), etc., o bien adquirirlos en los procesos de conversión, como el 1,3-butadieno o el isopreno. (Wauquier, 2004).

Los alquinos o hidrocarburos acetilénicos, son hidrocarburos de cadena abierta, para su nomenclatura se utiliza la terminación *-ino* (Figura 22).

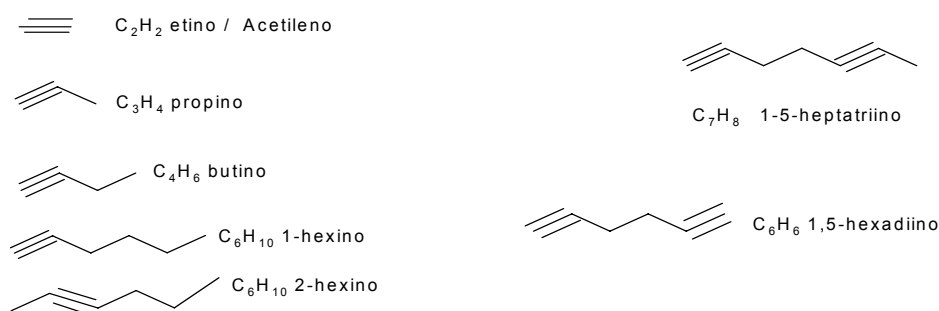


Figura 22. Primeros términos de la serie de los alquinos.

En ellos las uniones C-C se realizan mediante un triple enlace ($\text{C}\equiv\text{C}$), formado por un enlace simple (σ), y dos (π). Igual que en los alcanos y alquenos, se saturan mediante átomos de hidrógeno los restantes enlaces libres del carbono, hasta cumplir la tetravalencia del mismo.

El triple enlace ($C\equiv C$) es mucho más corto y más fuerte que el enlace doble ($C=C$) o que el sencillo; los alquinos son más reactivos que los alquenos y, por supuesto, que los alcanos.

A excepción del acetileno (etino) cuya temperatura de ebullición está próxima a la de su punto de fusión, los hidrocarburos acetilénicos destilan a temperaturas unos 10- 20 °C más altas que los etilénicos correspondientes. En conjunto, los puntos de ebullición se hallan más próximos a los de los alcanos de igual número de carbonos que a los de los alquenos. Su densidad, es ligeramente más elevada que las de los respectivos alquenos.

Frankenfeld y Taylor (1980) estudiaron el efecto que sobre la formación de depósitos ejercen distintos tipos de hidrocarburos. Para ello utilizaron combustible desoxigenado y, encontraron que combustibles que no contienen olefinas son estables a baja T^a , pero a temperaturas próximas a 500°C producen depósitos rápidamente. Si contienen olefinas, la formación de depósitos se produce ya a bajas temperaturas. Los resultados son consistentes con dos mecanismos de reacción distintos: autooxidación y polimerización a baja temperatura y pirólisis a alta.

I.2.2.1.2. Compuestos heteroatómicos.

Son aquellos compuestos que contienen en sus moléculas, además de átomos de carbono e hidrógeno, átomos de otros elementos distintos.

Los crudos de petróleo presentan cantidades apreciables de compuestos orgánicos con constituyentes no hidrocarbonados (heteroátomos, como S, N y O) y pequeñas cantidades de compuestos organometálicos en disolución y sales inorgánicas en suspensión coloidal, con lo cual el crudo de petróleo es aún una mezcla más compleja que la originalmente había sido concebida (Altgelt y Boduszynski, 1994; Speight, 1999, 2001). Estos constituyentes aparecen a través de todo el intervalo de destilación del crudo pero tienden a concentrarse mayoritariamente en las fracciones pesadas y en el residuo no volátil.

La presencia de algunos de estos compuestos, aún a niveles de traza tiene gran influencia en los procesos de formación de depósitos durante el tiempo de almacenamiento (Mushrush, et al., 1996).

I.2.2.1.2.1. Compuestos de azufre.

El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos (0,1- 8% en peso), y este contenido está directamente relacionado con la densidad (crudos ligeros y pesados) y por lo tanto con su calidad.

El contenido de azufre en el crudo de petróleo es muy variable y depende de su origen; en algunos crudos su contenido de azufre es prácticamente nulo, los llamados crudos dulces (menos de un 0,5 %), como los de Pennsylvania y algunos de Mid-Continent (USA), peruanos, indonesios y rumanos. Mientras que en otros es bastante importante, caso de los del Oriente Medio (entre el 1 y el 2%); o los de ciertas zonas de Irak (7-8%), el Panuco (mexicano) con 5,2 5 y el Qairarah (Irak) que supera el 7 %; estos últimos se denominan crudos ácidos.

La identificación de los tipos de compuestos que contienen azufre entre los constituyentes del crudo de petróleo ha sido objeto de numerosos estudios (Thompson et al, 1976), encontrándose que dicho elemento puede estar en estado libre y formando parte de moléculas más o menos compleja (figura 23).

El azufre se puede encontrar formando parte de estructuras orgánicas e inorgánicas, bajo forma inorgánica aparece como S coloidal (S elemental), H₂S (en el gas natural o disuelto en el crudo), oxisulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo (COS), y formando parte de moléculas orgánicas como integrante en sulfuros, disulfuros, tioles o mercaptanos, tiofenos o en compuestos heteroatómicos en Resinas y Asfaltenos (Wauquier, 2004). Por otra parte el refinado del crudo puede modificar la distribución y naturaleza (tabla 8) de los compuestos sulfurados contenidos inicialmente en el crudo.

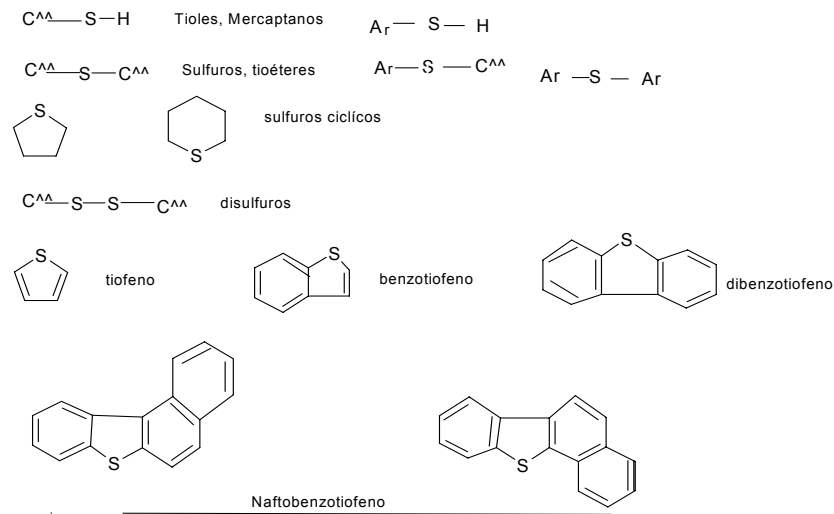


Figura 23. Compuestos de azufre presentes en el crudo de petróleo.

Tabla 8. Grupos de compuestos de azufre presentes en el crudo de petróleo.

📁 Azufre presente en forma	
Inorgánica.	AZUFRE ELEMENTAL: S.
	SULFURO DE HIDRÓGENO: H_2S = MALOLIENTE.
	SULFURO DE CARBONILO U OXISULFURO DE CARBONO: COS
Orgánica	MERCAPTANOS, TIOLES O SULFUROS DE ALQUILO O ARILO: R-SH o ArSH. Formula general $(C_nH_{2n+1}SH)$. Son compuestos malolientes: Son inestables en caliente.
	SULFUROS: R-S-R': Ar-S-R; Ar-S-Ar'.
	DISULFUROS. R-S-S-R'. Están presentes sobre todo en las fracciones ligeras.
	SULFUROS CICLÍCOS: Como el tiofeno o el sulfuro de etileno. Presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de 250 °C. Son inestables en caliente, se descomponen para volver a dar los compuestos del grupo de los mercaptanos.
	COMPUESTOS OXIGENADOS DE AZUFRE: como los sulfóxidos (R-SO-R) o las sulfonas (R-SO ₂ -R), los alquilsulfatos (ROSO ₂ OR) y los ácidos sulfónicos (RSO ₂ OH). Este grupo de compuestos posee estructuras muy variables, ya que el azufre puede intervenir en ellos con grado de oxidación: +2, +4 o +6. Se encuentran en las fracciones pesadas del petróleo crudo, muy frecuentemente como trazas. El tratamiento con ácido sulfúrico de estos grupos los transforma en compuestos oxigenados complejos que pueden ser eliminados en forma de alquitranes ácidos.

Las condiciones reinantes durante la formación, maduración e incluso durante la alteración *in situ* condiciona que se encuentren determinados compuestos de azufre en algunos crudos. La aparición de los compuestos sulfurados se debe bien a la presencia de azufre en la materia orgánica original productora del petróleo o bien a la actuación durante el proceso de génesis de bacterias reductoras de sulfatos sobre los compuestos del suelo (Gilbert, 1963). No obstante, los compuestos de azufre, de uno u otro tipo están presentes en todos los crudos; en general, los crudos de alta densidad (baja densidad API) tienen alto contenido de azufre (Speight, 1999, 2001). Se ha constatado que el contenido de azufre del crudo para pozos del mismo yacimiento varía por motivos geológicos y aún, para crudo extraído del mismo pozo el contenido de azufre varía con el tiempo de explotación (Speigh, 2001).

Dentro de los compuestos de azufre, los más perjudiciales en orden decreciente de reactividad serían tiofenol, tiofeno, polisulfuros y alquil-mercaptanos. (Loefler M.C., y Li, N.C., 1985). Los ácidos sulfónicos ($R-HSO_3$) promueven la formación de sedimentos, sobre todo en mezclas que contienen productos provenientes de procesos de conversión (Hazlett et al., 1991). Algunos autores encuentran a estos compuestos especialmente perjudiciales de cara a la estabilidad durante el almacenamiento (Mushrush, et al. 1991). El factor de control de la degradación se corresponde más con el tipo de compuesto organosulfurado que con la cantidad total de azufre presente (Morris et al. 1991).

Estos productos pueden producir problemas tanto porque algunos de ellos presentan mal olor como porque en la combustión de los compuestos de azufre se genera SO_2 y en menor cantidad SO_3 , compuestos que contaminan el medio ambiente y son el origen del problema medioambiental *lluvia ácida*.

Los compuestos de azufre son indeseables en las instalaciones de refino, son nocivos para muchos de los catalizadores usados en unidades de procesos de conversión, por ello la alimentación de estas unidades debe tratarse previamente en plantas de desulfuración, con objeto de eliminarlos.

En las fracciones de destilación obtenidas del crudo de petróleo la presencia de los compuestos de azufre también puede causar problemas. Así en la fracción

gasolina estos compuestos promueven la corrosión de algunas partes del motor, especialmente en condiciones de bajas temperaturas, cuando agua conteniendo dióxido de azufre de la combustión puede acumularse en el cárter. Los mercaptanos en solución hidrocarbonada pueden corroer el cobre y el acero en presencia de aire y afectar a la susceptibilidad del plomo y a la estabilidad del color. También el azufre libre es corrosivo, como los sulfuros, disulfuros y tiofenos, afectando a la respuesta del número de octano al tetraetilo de plomo. Sin embargo, gasolinas con contenido de azufre entre 0,2 y 0,5 % (2000- 5000 ppm) en masa, han sido usadas sin ningún efecto adverso.

En los destilados medios y en las fracciones de bajo punto de ebullición se han encontrado las cinco principales clases de compuestos de azufre, a saber: tioles, sulfuros, disulfuros, sulfóxidos y derivados del tiofeno, principalmente benzotiofenos (Robbins, 2000). En la fracción gasóleo, los compuestos de azufre incrementan el desgaste y pueden contribuir a la formación de depósitos en el motor.

En la fracción fuelóleo puede tolerarse algunas veces alto contenido en azufre, y en la de aceites lubricantes un alto contenido de azufre parece disminuir la resistencia a la oxidación e incrementar la deposición de sólidos.

El conocimiento de los compuestos bajo los que puede presentarse el azufre es pues fundamental (Thompson et al, 1976). Muchos de los procesos de refino tienen como finalidad la eliminación de las moléculas sulfuradas no sólo por los problemas expuestos en el párrafo anterior sino además por las limitaciones que la legislación impone en la actualidad para el contenido de azufre en los productos petrolíferos.

Los compuestos de azufre se distribuyen en las distintas fracciones del crudo de forma desigual, siendo más ricas en él las asfálticas, en las que se considera que el átomo de azufre actúa como puente entre los anillos aromáticos, formando asfaltenos de elevado peso molecular, resinas y productos semejantes. Por ello, los crudos con alto contenido en azufre contienen también una elevada proporción de productos asfálticos (crudos venezolanos y mejicanos). El azufre se asocia más frecuentemente con los aromáticos que con las parafinas.

La distribución de los compuestos de azufre en las distintas fracciones del crudo, muestra que varía marcadamente de unos crudos a otros, dependiendo de su procedencia. Algunos de esos compuestos sufren descomposiciones térmicas a temperaturas relativamente bajas. El azufre elemental presente en el crudo comienza su conversión a sulfuro de hidrógeno a 150 °C, y aumenta su velocidad a 220 °C, pero si está formando parte de la matriz orgánica de un compuesto no puede realizar esa transformación hasta alcanzar temperaturas más elevadas. El sulfuro de hidrógeno es un constituyente común de muchos crudos, y en alguno se encuentra en una concentración superior al 1% .

Ha sido ampliamente estudiado y está admitido, en general, que la proporción de azufre aumenta con el punto de ebullición durante la destilación (Speight, 1999, 2000, 2001), y que actualmente los destilados medios pueden contener más azufre que las fracciones de alto punto de ebullición como resultado de la descomposición de los compuestos de alto peso molecular durante los proceso de conversión.

1.2.2.1.2.2. Compuestos de oxígeno.

El oxígeno se encuentra en el crudo de petróleo formando parte de compuestos muy diversos como peróxidos, fenoles, furanos y benzofuranos, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres,...(figura 24)

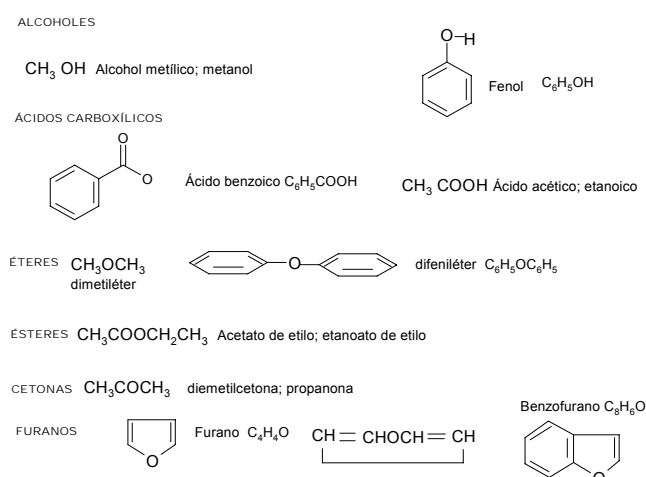


Figura 24. Nomenclatura y tipo de los compuestos de oxígeno presentes en el crudo de petróleo.

Se puede encontrar formando parte de compuestos complejos en los que también están el nitrógeno y el azufre. También en ácidos nafténicos y fenoles en la fracción de asfaltenos y resinas. Estos últimos compuestos de oxígeno son los responsables de la acidez de los crudos. En general esos compuestos, se encuentran en el petróleo crudo y no en los productos que se producen durante la destilación del petróleo.

El contenido en oxígeno del crudo de petróleo es generalmente bajo, y se encuentra entre un 0,1 % hasta un 2% en crudos nafténicos, y generalmente inferior al 2 % (m/m). Cantidades mayores de oxígeno parecen indicar que el crudo haya sufrido una prolongada exposición a la atmósfera durante o después de su producción. El contenido de oxígeno aumenta a medida que lo hace el punto de ebullición de la fracción de crudo examinado; el residuo no volátil puede tener más de un 8 % (m/m). El porcentaje mayor de oxígeno se encuentra en la fracción Resinas y aproximadamente el 10% está formando parte de grupos ácidos, como: Fenoles (Ph-OH) y Ácidos Carboxílicos (alifáticos y aromáticos).

Se puede considerar que los compuestos constituyentes del crudo de petróleo que contienen oxígeno pertenecen a dos grupos: los que presentan carácter ácido y los neutros.

La presencia de compuestos de oxígeno ácidos en los crudos se constató ya en 1874, y 9 años más tarde se identificaron en esas sustancias grupos carboxilo y carboxílicos ácidos, son los denominados *ácidos nafténicos*. Éstos son los ácidos carboxílicos derivados de los naftenos monocíclicos ($C_nH_{2n-1}COOH$ o $C_nH_{2n-2}O_2$), donde $n= 5$ ó 6 . Se han aislado e identificado más de 10 representantes de ellos; el grupo carboxilo puede estar directamente unido al radical del cicloalcano o entrar en la composición de la cadena lateral (Figura 25) (Érij et al, 1985).

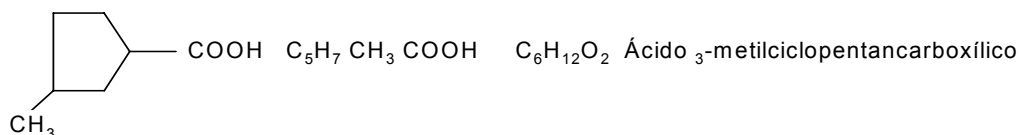
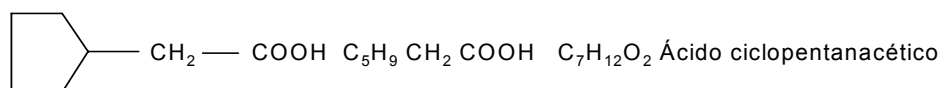


Figura 25. Diferente situación del grupo carboxílico en ácidos monociclocnafténicos identificados en crudos de petróleo.

En relación a la presencia de oxígeno, los ácidos alicíclicos (Nafténicos) son los predominantes, también se encuentran ácidos alifáticos y, fenoles en los estratos alcalinos del crudo, aunque su contenido sea considerado insignificante (hasta de 0,1 %, m/m) (Érij et al, 1985).

Se ha demostrado que los ácidos del petróleo, separados a partir de las fracciones de menor punto de ebullición, con menos de 8 átomos de carbono por molécula son casi enteramente de naturaleza alifática, lo que indica que las estructuras de los ácidos carboxílicos se corresponden con las de los hidrocarburos con que están asociados en el crudo de petróleo; de tal modo que, en el intervalo en el cual las parafinas son los hidrocarburos predominantes, es de esperar que sean los ácidos alifáticos los que predominen en ellas. De modo análogo, en los intervalos en los que sean las cicloparafinas y diciticloparafinas los hidrocarburos que se encuentran en mayor porcentaje, puede esperarse que los ácidos predominantes sean, respectivamente, los monocíclicos y dicíclicos nafténicos.

La investigación de la estructura de los ácidos del petróleo separados de las fracciones claras demostró, que con mayor frecuencia, el grupo carboxilo está enlazado con los radicales unidos a anillos ciclopentánicos y, a veces, con los ciclohexánicos, mientras que el enlace con los radicales de los alcanos es menos

frecuente. En las fracciones de mayor punto de ebullición se han encontrado ácidos policíclicos con radicales de cicloalcanos, arenos e híbridos.

El contenido, en porcentaje en masa, en el petróleo de ácidos carboxílicos grasos ($C_nH_{2n+1}COOH$) no supera las centésimas. En diferentes petróleos se han identificado hasta 40 compuestos de ellos, con un número de átomos de carbono por molécula comprendido entre $C_1 - C_{25}$. Entre los mismos prevalecen los isómeros, incluyendo los isoprenoides, y con número par de átomos de carbono. (Érij et al, 1985).

Aunque se afirma que éteres, ésteres, cetonas y anhídridos también están presentes en varios crudos de petróleo, su presencia no se ha detectado con precisión a causa de la dificultad que presenta el que estos compuestos se concentren en la fracción de residuo no volátil de alto peso molecular.

Hara et al. (1981) encontraron que los compuestos fenólicos están envueltos en procesos de formación de sedimentos. Se ha constatado que los fenoles participan en la formación de sedimentos insolubles en mezclas de combustibles diesel conteniendo LCO (gasóleo ligero procedente de craqueo) (Motohashi et al., 1994). Taylor y Wallace (1969) aseguran que los peróxidos son los compuestos de oxígeno más perjudiciales; algunos ácidos, ésteres y cetonas son moderadamente perjudiciales, y los éteres parecen no tener efecto significativo en la formación de depósitos. Frankenfeld y Taylor (1981) concluyen que en combustibles desoxigenados almacenados en ausencia de luz durante 60 días se reduce la formación de sedimentos en un 75% respecto de aquellos en los que no se ha llevado a cabo tal desoxigenación.

I.2.2.1.2.3. Compuestos de nitrógeno.

El petróleo crudo contiene frecuentemente alrededor del 0,1 % de nitrógeno; algunos crudos mejicanos y sudamericanos pueden superar esa cifra, e incluso alguno californiano puede alcanzar el 1 % de nitrógeno. A menudo el alto contenido de nitrógeno está asociado con un alto contenido de azufre, debido probablemente a

la transformación de las proteínas, aunque mucho del nitrógeno formado por ese camino se pierde luego por reacción con el oxígeno.

El contenido medio de nitrógeno en los crudos de petróleo no supera el 2-3 % (m/m); en general su contenido suele estar entre 0,1- 0,9 % (m/m). Sin embargo, no son corrientes los crudos en los que el contenido de nitrógeno es muy pequeño (trazas) o no se detecta.

En general los crudos más asfálticos presentan un contenido de nitrógeno más alto; en los crudos resinosos éste puede superar el valor del 10%. El nitrógeno se concentra en las fracciones pesadas (punto de ebullición superior a 250 °C) (Gray, 1994; Speight, 2001) y en el residuo de destilación. Son, por lo tanto, las fracciones de resinas y asfaltenos las que presentan mayores contenidos de nitrógeno.

Después de ciertos procesos de refino como el craqueo catalítico, se puede encontrar una cierta concentración de nitrógeno en los cortes ligeros deteriorando su calidad, provocando inestabilidad en el almacenamiento, coloración parda, formación de gomas, etc.

Los compuestos de nitrógeno que forman parte del crudo de petróleo pueden ser clasificados generalmente en dos grupos: *básicos* y *no básicos*, y cada uno de ellos puede contener cadenas alquílicas y sistema de anillos. También puede estar presente el nitrógeno en compuestos complejos denominados porfirinas.

Los compuestos nitrogenados *básicos* no están presentes inicialmente en el crudo sino que se forman por descomposición durante el proceso de destilación; causan dificultades a muchos procesos catalizados por ácidos de los usados en el refino del crudo. Constituyen aproximadamente el 30% del total de los compuestos de nitrógeno presentes en el crudo. Los compuestos básicos encontrados en el crudo presentan un alto porcentaje de moléculas de naturaleza aromática, como son las *quinoleínas polialquiladas*, las *isoquinoleínas* y las *piridinas*, estrechamente relacionadas con los alcaloides.

Son compuestos heterocíclicos (1 a 3 anillos) con el átomo de nitrógeno en uno de sus anillos (figura 26). Son homólogos de la piridina, quinoleína, acroleína, etc.)

BÁSICOS

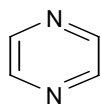
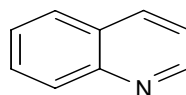
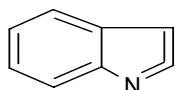
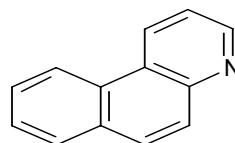
C₅ H₅ N PiridinaC₉ H₇ N QuinoleínaC₈ H₉ N IndoleínaC₁₃ H₉ N Benzo(f) quinoleína

Figura 26. *Compuestos nitrogenados básicos del crudo de petróleo.*

Los compuestos nitrogenados *neutros* constituyen la mayor parte (hasta el 80 %, m/m) de los compuestos de nitrógeno presentes en el crudo de petróleo y se concentran en su fracción macromolecular. Aunque su estructura y propiedades están poco estudiadas está demostrada la presencia en este grupo de compuestos de homólogos del pirrol, indol y carbazol. (figura 27)

NO BÁSICOS

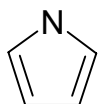
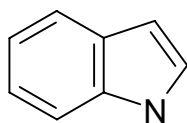
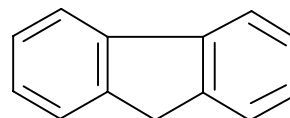
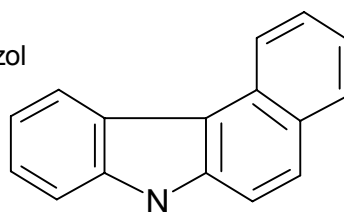
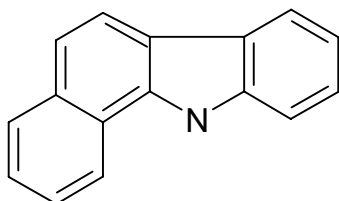
C₄ H₅ N PirrolC₈ H₇ N IndolC₁₂ H₉ N CarbazolC₁₆ H₁₁ N Benzo (a) Carbazol

Figura 27. *Compuestos nitrogenados neutros del crudo de petróleo.*

Los compuestos no básicos son muy difíciles de aislar, pero parecen estar formados por compuestos del tipo del pirrol, indol y carbazol. Los asfaltenos y las resinas contienen compuestos nitrogenados de alto punto de ebullición que incluyen también derivados heterocíclicos sulfurados. Se sabe muy poco sobre la composición de las bases no aromáticas.

Las porfirinas ocupan un lugar especial entre los compuestos nitrogenados del crudo de petróleo; se han identificado en muchos petróleos tanto en estado libre, como, con mayor frecuencia, en forma de complejos metálicos, desde hace más de 60 años (Falk, 1964; Smith, 1975; Branthaver, 1990).

A partir de los primeros estudios realizados se estableció el concepto de que las porfirinas son biomarcadores que pueden establecer un nexo de unión entre los compuestos encontrados en la geosfera y sus correspondientes precursores biológicos (Glebovskaya y Volkenshtein, 1948).

Generalmente están en la porción no básica del concentrado que contiene los compuestos nitrogenados. La porfirina más simple es la porfina: 4 anillos pirrólicos unidos por puentes metino (Branthaver, 1990; Reynolds, 1998; Speigth, 1999) (figura 28). Los puentes metino establecen enlaces conjugados entre el núcleo de pirrol componente, formando un sistema de resonancia más amplia. Aunque la estructura resultante retiene mucho del carácter inherente de los componentes del pirrol, el gran sistema conjugado proporciona un incremento del carácter aromático a la molécula de porfina (Falk, 1964; Smith, 1975).

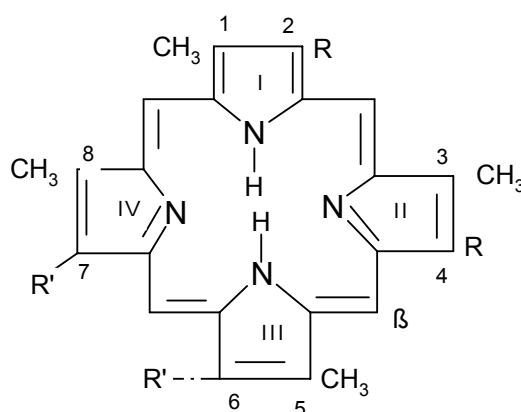


Figura 28. Estructura de la molécula de porfirina libre de metales.

Existen en la naturaleza o han sido sintetizados un gran número de compuestos de porfirinas. La mayoría de esos compuestos tienen sustituyentes diferentes al hidrógeno en muchos de los carbonos de los anillos. Su naturaleza determina la clasificación de los compuestos porfirínicos en uno o varios tipos específicos de acuerdo con un sistema común de nomenclatura (figura 29) (Bonnet, 1978; Branthaver, 1990; Reynolds, 1998). También se pueden nombrar con nombres triviales o acrónimos.

Cuando se hidrogenan uno o dos dobles enlaces de la porfirina se obtienen las clorinas (Branthaver, 1990). Las clorinas son compuestos que tienen una estructura similar a la clorofila de las plantas y a la sustancia colorante de la sangre llamada hemina. Se caracterizan por la presencia de un anillo heterocíclico plano (tetrapirrol) con un hueco interior en el que se puede situar un ión metálico. Si es el hierro (II) el que se coloca se forma el grupo hemo, componente de la hemoglobina. Si es el ión magnesio (II) se forma la clorofila; también se pueden situar el V y el Ni. Las porfirinas, fundamentalmente, están presentes en fracciones pesadas, como el fuelóleo. En la figura 29 se muestra el complejo que forma el ión vanadilo cuando se sitúa en el centro de la molécula de porfirina.

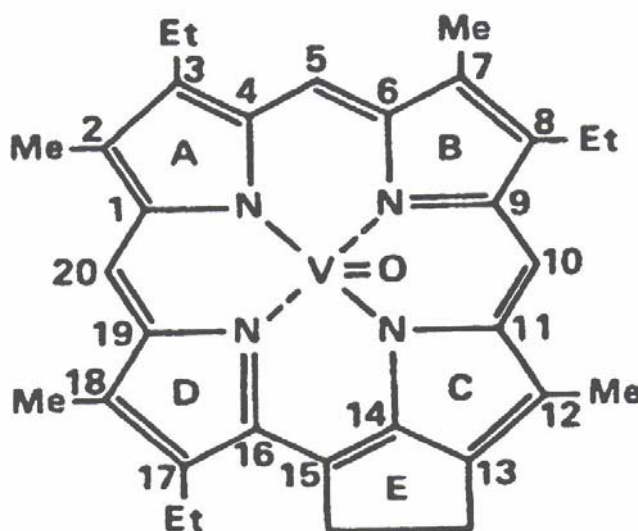


Figura 29. Estructura del sistema porfirina- ión vanadilo y su numeración para su nomenclatura. (Speight, 2001)..

Casi todos los crudos de petróleo, los residuos pesados y el betún contienen cantidades apreciables de porfirinas de vanadio y níquel que se incorporan al crudo durante la catagénesis (Premovic et al, 2000). Los crudos ligeros, más maduros, usualmente contienen sólo pequeñas cantidades de esos compuestos; los crudos pesados contienen cantidades mayores de ellos. Para algunos crudos se han encontrado concentraciones de vanadio mayores de 100 ppm, y una cantidad sustancial del mismo está quelatado con las porfirinas. Mientras que en los crudos de alto contenido de azufre (ácidos) de origen marino, las vanadilporfirinas abundan más que las porfirinas de níquel, en los de origen lacustre de bajo contenido de azufre son estas últimas las que predominan.

De todos los metales de la tabla periódica, sólo para el vanadio y el níquel se ha probado, con precisión, su presencia como quelatos en cantidades significativas de gran número de crudos de petróleo y pizarras bituminosas. Franceskin et al (1986) confirmaron la presencia de porfirinas de hierro en algunos crudos de petróleo. En varios trabajos de investigación se exponen las razones geoquímicas para explicar la ausencia, en los crudos de petróleo y arenas bituminosas, de cantidades apreciables de porfirinas quelatadas con otros metales que no sean el vanadio o el níquel (Hodgson et al, 1987; Baker, 1969; Baker y Palmer, 1978; Baker y Louda, 1986; Filby y Van Berkel, 1987; Quirke, 1987).

Al comparar los valores encontrados en los crudos para las concentraciones de vanadio y níquel con los de porfirinas, se puede deducir que no todo el contenido de esos metales está unido a ellas (Dunning et al, 1960). En algunos crudos, menos del 10 %, m/m, del total de los metales aparece quelatado a las porfirinas. Sólo raramente puede ser medido en un crudo el níquel y el vanadio que está unido a las porfirinas (Erdman y Harju, 1963). Actualmente algunos investigadores creen que parte del vanadio y níquel del crudo está quelatado con ligandos diferentes a las porfirinas; esos complejos organometálicos son los denominados quelatos metálicos no porfirínicos o complejos metálicos (Crouch et al, 1983; Fish et al, 1984; Reynolds et al, 1987). Aunque hay otros que cuestionan la presencia de metales no porfirínicos en los crudos (Goulon et al, 1984). Existe la posibilidad de que en sistemas tales como crudos pesados, en los cuales la asociación intermolecular es importante, la

medida de la concentración de porfirinas sea poco precisa y la tendencia sea a evaluarla a la baja.

Existen abundantes referencias de la participación de ciertos compuestos de N en reacciones de formación de sedimentos.

Después de ciertos procesos de refino, como el craqueo catalítico, se pueden encontrar compuestos con nitrógeno, como indoles, en los cortes ligeros, lo que provoca inestabilidad en el almacenamiento, aumento de coloración, formación de gomas, etc. (Wauquier, 2004). (Beaver, et al. 1991).

Los compuestos de nitrógeno más perjudiciales para la estabilidad del combustible son los heterocíclicos con dos o más grupos alquil, en donde al menos uno de ellos está situado en un carbono adyacente al N. Un ejemplo sería el 2,5-dimetil pirrol. (Frankenfeld y Taylor, 1981).

Muchos compuestos de N (como los indoles), de S (como los tioles) y de O (como fenoles) participan en la formación de sedimentos insolubles, en mezclas de combustible diesel conteniendo LCO (gasoil ligero procedente de craqueo). (Motohashi, et al. 1994).

I.2.2.1.3. . Compuestos organometálicos.

Los metales que se encuentran con mayor frecuencia en el crudo de petróleo son: Si, Fe, Al, Ca, Mg, Ni y Na.

El V se presenta en cantidades apreciables sólo en pocos crudos, como son los de América del Sur. Los asfaltos naturales son también, frecuentemente, ricos en vanadio.

Según Reynolds (1998) los metales no se encuentran en las fracciones del crudo que destilan por debajo de 540 °C, por lo tanto será en las cenizas de los

residuos del petróleo donde se encuentren casi todos los metales. La composición química de los compuestos de que forman parte está relacionada generalmente con el tipo de estructura rocosa con la que el petróleo ha estado en contacto durante su formación.

La forma en que estos metales pueden estar presentes no se conoce con exactitud, a excepción de los constituyentes normales de la disolución salina emulsionada con el crudo. En algunos casos pueden presentarse como sales disueltas en las rocas que rodean al crudo, (CaO y MgO) y en otros pueden estar como sales de los ácidos orgánicos que se encuentran en el crudo, especialmente en el caso del Ni, V y Fe.

Los compuestos de Ni, Cu y V pueden derivar de las algas marinas que los han extraído del agua de mar antes de su conversión en petróleo. Diferentes estudios muestran que el vanadio puede ser incorporado al kerógeno bajo forma de vanadilo porfirina durante la catagénesis. (Premović et al, 2000).

En la materia mineral se han identificado hasta 40 elementos metálicos (y algunos no metálicos) distintos. Pueden ser agrupados esos elementos en los grupos siguientes:

Grupo 1: Me diferente grado de oxidación: V, Ni, Fe, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pd, Ca, Ag y Ti.

Grupo 2: Alcalinos y alcalinotérreos: Na, K, Ba, Ca, Sr y Mg.

Grupo 3: Halógenos y otros elementos: Cl, Br, I, Al, Si, Zn y P.

El contenido total de metales raramente supera el 0,02 o el 0,03 % (m/m), por lo que dificulta la determinación de la estructura de los compuestos en cuya composición entran estos elementos.

El V y el Ni, que entran en la composición de las porfirinas, se encuentran en mayor proporción que otros elementos metálicos (en porcentajes del orden de milésimas o centésimas).

I.2.2.2. Constituyentes no destilables.

En este grupo se encuentran las fracciones más pesadas del crudo de petróleo; por lo tanto, están en ellas aquellos compuestos cuyas moléculas presentan los mayores pesos moleculares y son más complejas. También las sales inorgánicas presentes en el crudo y los metales contenidos en él.

I.2.2.2.1. Compuestos indefinidos químicamente.

En este grupo se encuentran las sustancias macromoleculares heteroorgánicas que contienen átomos de C,H,O,S y a veces nitrógeno y metales como el Ni y V, es decir los asfaltenos, las resinas y los carbenos y carboides. Resinas y Asfaltenos, las fracciones más pesadas del crudo, son compuestos indefinidos químicamente.

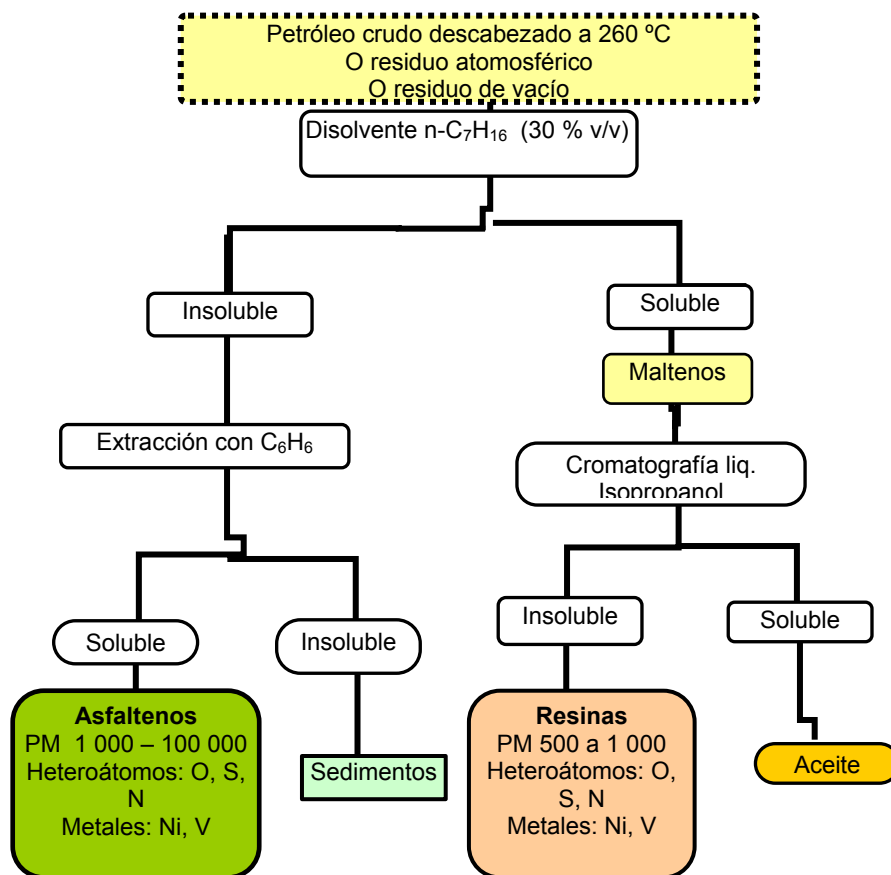


Fig.30. Procedimiento de separación de fracciones pesadas. (En: Wauquier, 2004)

Dado que mediante análisis no se puede aislar y caracterizar perfectamente las moléculas presentes en las fracciones más pesadas de los crudos, habitualmente se separan atendiendo a definiciones puramente operativas (figura 30). Su contenido varía del 1-2 % al 40-45 % (m/m) dependiendo del origen del crudo.

Tanto las resinas neutras como los asfaltenos representan mezclas sumamente complejas de compuestos heteroatómicos macromoleculares. La diferencia entre esas sustancias está en su masa molecular, a veces, muy considerable. Si se considera para ellas una fórmula general (sin heteroátomos) como C_nH_{2n-x} , se encuentra que para las resinas neutras el valor de “x” estaría comprendido entre 10 y 34, mientras que para el caso de los asfaltenos puede llegar a alcanzar valores comprendidos entre 100 y 120.

I.2.2.2.1. 1. Asfaltenos.

Es, por definición, la fracción soluble del petróleo, crudo pesado y betún que es precipitada por adición de un exceso de un hidrocarburo saturado líquido de bajo punto de ebullición (n-pentano o n-heptano) (Girdler, 1965; Mitchell y Speight, 1973; Speight et al, 1984; Andersen y Birdi, 1990; Speight, 1991; Speight, 1994).

Los asfaltenos están compuestos de muchos tipos diferentes de especies moleculares. Aunque no hay una descripción que pueda ser usada para ellos, para hablar de su composición se pueden emplear términos como constituyentes de alto peso molecular, constituyentes de alta polaridad y constituyentes refractarios.

El análisis elemental de los asfaltenos indica que la relación C/H en ellos es del orden de $1,15 \pm 0,05$, menos H y más C y otros elementos que en las resinas. Aunque se han encontrado con frecuencia valores superiores (Speight, 1991). Variaciones notables se han dado en relación con las proporciones de los heteroátomos, en particular con las proporciones de oxígeno y azufre.

Pueden considerarse como los componentes de los asfaltos que precipitan al tratar estos con n-hexano, n-heptano y como los compuestos heteroorgánicos más complejos del crudo.

Los asfaltenos son mezclas complejas formadas por el mismo tipo de heteroátomos que las resinas y con pesos todavía superiores a éstas. Son sólidos pardos o negros y brillantes cuyo peso molecular oscila entre 1000 y 100.000 uma, su densidad específica es superior a la unidad. Son insolubles en éter de petróleo y solubles en benceno caliente.

Su estructura parece estar constituida en gran parte por hidrocarburos aromáticos policíclicos que contienen cadenas parafínicas laterales; presentan un contenido de azufre de hasta un 8 %, de nitrógeno un 1 % y de oxígeno un 2 % (m/m). Una representación de la misma se obtendría considerando que las láminas poliaromáticas condensadas, unidas por cadenas saturadas, estuviesen apiladas enlazadas entre sí por los electrones π de los dobles enlaces del anillo bencénico.

Se obtienen en el laboratorio por precipitación con n-heptano (fig.30). Están formados por una acumulación de poliaromáticos condensados formando láminas unidas por cadenas saturadas.

Debido a su baja solubilidad en ciertos líquidos o a su tendencia a asociarse, la determinación del peso molecular verdadero de los asfaltenos (Speight, 1991) es muy difícil realizarla con exactitud; aunque los valores que presentan son sustancialmente superiores a los de las resinas.

I.2.2.2.1.2. Resinas.

Están constituidas por moléculas con fuerte carácter aromático, compuestos de N, O, S, y metales como Ni y V. Su masa molecular oscila entre 500 y 1000 uma. Se pueden separar al someter a los maltenos a cromatografía líquida (fig.30)

El peso molecular de la fracción resina es substancialmente inferior al de los asfaltenos y no varía usualmente, excepto para los límites del error experimental, con la naturaleza del disolvente o la temperatura del ensayo.

Las resinas son inestables térmica y químicamente; se oxidan con facilidad, se condensan y se desintegran con calor.

En general son neutras, se disuelven bien en gasolina ligera, en aceites del petróleo, así como en benceno, éter y cloroformo. Presentan la particularidad de compactarse en asfaltenos por la acción de ciertos factores como el calor (sobre todo si va acompañado de soplado con aire), o el tratamiento con adsorbentes o el ácido sulfúrico.

Presentan una alta capacidad colorante; la coloración oscura de los destilados, así como la del crudo de petróleo viene condicionada, principalmente, por la presencia de resinas neutras en ellos. (Bergeron et al, 1999).

I.2.2.2.1.3. Carbenos y carboides.

Por definición, los *carbenos* y *carboides*, son los componentes del crudo de petróleo menos solubles (figura 31) (Speight, 1999, 2001). De hecho, se consideran como los productos obtenidos en la descomposición térmica del crudo, de los residuos pesados y del betún. En ese sentido, el peso molecular es un dato útil para determinar el curso del proceso.

Durante muchas décadas, los carbenos y los carboides se han contemplado como los productos formados por polimerización y condensación de asfaltenos medios y pueden, de hecho, ser precursores del coque. Es en la fragmentación inicial de los asfaltenos cuando se producen los carbenos y los carboides (Speight, 1987, 1994).

De hecho, cuando son solubles en piridina (carbenos) el valor del peso molecular es inferior al del asfalteno correspondiente del que procede (Speight, 2001). Si el carbeno y el carboide son relativamente insolubles en el crudo de

petróleo en la transformación se origina una fase sólida, lo que será la verdadera causa del comienzo de la formación del coque.

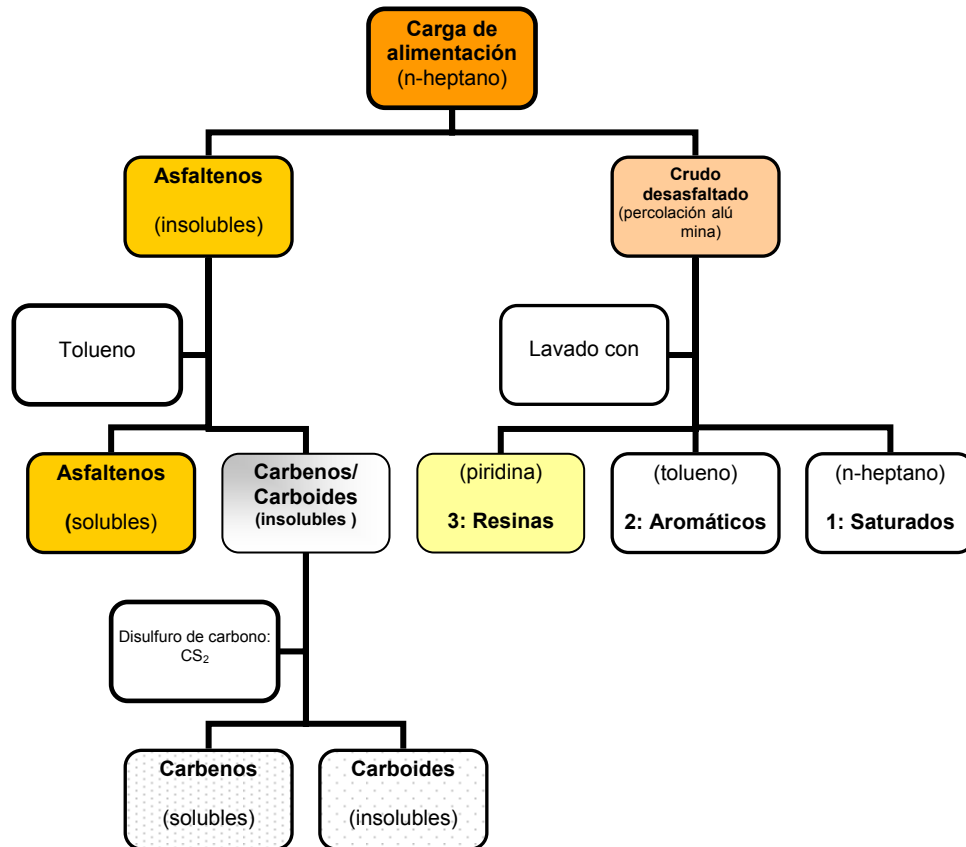


Figura 31. Posición de carbenos y carboides en el esquema de la fragmentación de una carga de alimentación. (Speight, 2001).

I.2.2.2.1.4. Sales inorgánicas.

Aunque su concentración en ciertas fracciones puede ser bastante pequeña, su influencia es importante. Por ejemplo, la descomposición de las sales inorgánicas en suspensión en el crudo puede originar serios colapsos en las operaciones de la refinería; la descomposición térmica de los depósitos de cloruros inorgánicos puede producir ácido clorhídrico que podría provocar graves problemas de corrosión en el equipo de destilación.

I.2.2.2.1.5. Metales.

Los constituyentes metálicos se encuentran en muchos crudos, y su contenido debe de ser reducido al convertir el crudo en combustibles. Los metales afectan a muchos procesos de mejora y causan problemas particulares al envenenar los catalizadores usados en los procesos de extracción del azufre y el nitrógeno o en los de craqueo catalítico (zeolitas) (Wojciechowski y Corma, 1986; Gray, 1994; Speight, 2001).

La presencia de constituyentes metálicos del crudo de petróleo tiene un interés considerablemente superior, al que cabría esperar por su pequeño contenido, para la industria petrolífera por los efectos que pueden causar, bien sobre el crudo o sobre los procesos de tratamiento de éste. Además los geoquímicos consideran que los niveles de vanadio y de níquel están ligados con el origen del crudo de petróleo.

Cantidades pequeñas de hierro, cobre y, particularmente, níquel y vanadio en las cargas de alimentación del craqueo catalítico afectan a la selectividad de las zeolitas que se utilizan como catalizador lo que se traduce en un incremento de la formación de gas y coque y una reducción de las fracciones líquidas más deseables, como la de gasolina (Wojciechowski y Corma, 1986; Gray, 1994; Speight, 1999, 2001). También envenenan los catalizadores empleados en los procesos de extracción del azufre y del nitrógeno contenidos en los crudos de petróleo y; el arsénico y el plomo envenenan al catalizador empleado en los procesos de reformado (Speight, 2001).

A las altas temperaturas a las que trabajan los generadores de potencia, como los de las turbinas de gas, la presencia de los constituyentes metálicos en el combustible, particularmente el vanadio, producen cenizas que pueden depositarse sobre el rotor de la turbina, reduciendo los intervalos de limpieza y afectando al balance del equipo. Más aún, pueden originar graves problemas por una corrosión muy severa. Las cenizas resultantes de la combustión del combustible contienen sodio y especialmente vanadio que reaccionan con los revestimientos del horno rebajando su punto de fusión y causando su deterioro.

En las cenizas se encuentran prácticamente todos los metales. Su composición está relacionada, generalmente, con el tipo de estructura rocosa con la que el petróleo ha estado en contacto. Parte de los elementos metálicos se encuentran como sales inorgánicas solubles en agua (mayoritariamente cloruros y sulfatos de sodio, potasio, magnesio y calcio) en la fase acuosa de las emulsiones de crudo de petróleo (salmuera emulsionada en el crudo). Éstos son extraídos en el proceso de desalinización, bien por evaporación del agua y subsiguiente lavado o por ruptura de la emulsión, con lo que el contenido mineral original del crudo es sustancialmente reducido.

La otra parte de los elementos metálicos está presente como compuestos organometálicos solubles en el crudo, bajo la forma de complejos, jabones metálicos o como suspensiones coloidales. Las cenizas originadas por crudos desalados se encuentran entre los valores de 0,1 a 100 mg/ L. Los metales forman parte, generalmente, sólo de la porción no volátil del crudo de petróleo (Altgelt y Boduszynski, 1992; Reynolds, 1998).

Los metales que contiene el crudo en cantidades significativas se pueden asociar con dos grupos de compuestos bien definidos. El cinc, titanio, calcio y magnesio forman parte de los jabones organometálicos con propiedades surfactantes activas adsorbidos en la interfase agua/ crudo y que actúan como estabilizadores de la emulsión. Por otra parte, el vanadio, cobre, níquel y parte del hierro presente en el crudo parecen pertenecer a una clase diferente y están presentes en compuestos solubles en el crudo. Estos metales son capaces de acomplejarse con los compuestos pirrólicos, pigmentos derivados de la clorofila y hemoglobina y que es casi seguro que estaban presentes en el material animal y vegetal original. Es fácil suponer que los metales que están presentes bajo tales formas, van a acabar formando parte de las cenizas.

También se ha detectado la presencia de algunos otros metales, bajo forma de compuestos metálicos solubles en el crudo, como cinc, titanio, calcio y magnesio además de vanadio, níquel, hierro y cobre; en la tabla 8 se muestra el intervalo de concentración encontrado para ellos.

Tabla 9. Contenido (ppm, m/m) de elementos metálicos encontrados en el crudo de petróleo. (Speigh, 1991)

Elemento	Concentración ppm	Elemento	Concentración ppm
Cu	0,2- 12,0	Ga	0,001- 0,1
Ca	1,0- 2,5	Ti	0,001- 0,4
Mg	1,0- 2,5	Zr	0,001- 0,4
Ba	0,001- 0,1	Si	0,1- 5,0
Sr	0,001- 0,1	Sn	0,1- 0,3
Zn	0,5- 1,0	Pb	0,001- 0,2
Hg	0,03- 0,1	V	5,0- 1500,0
Ce	0,001- 0,6	Fe*	0,04- 120,0
B	0,001- 0,1	Co	0,001- 12,0
Al	0,5- 1,0	Ni	3,0- 120,0

* Parte puede ser debida a contaminación por el contenido de hierro del equipo.

Los datos obtenidos en la determinación de vanadio, níquel, hierro y cobre en los crudos han puesto de manifiesto que el contenido de vanadio es relativamente alto, y que usualmente excede al del níquel, aunque el caso inverso también puede ocurrir.

La destilación concentra los metales en el residuo (Reynolds, 1998), aunque parte de ellos puede aparecer en los destilados de alto punto de ebullición. Sin embargo, es evidente que los constituyentes metálicos pueden aparecer en los destilados por volatilización de los compuestos organometálicos presentes en el crudo de petróleo.

De hecho, si el porcentaje de destilados de cabeza obtenido por destilación a vacío del crudo reducido aumenta, el contenido de constituyentes metálicos en el destilado de cabeza también aumenta. La mayoría del vanadio, níquel, hierro y cobre de los residuos pueden ser precipitados junto con los asfaltenos por los disolventes hidrocarbonados. La extracción de los asfaltenos con n-pentano reduce el contenido de vanadio hasta en un 95%, con reducciones sustanciales del hierro y del níquel.

I.2.3. Fraccionamiento del crudo de petróleo.

El conjunto de procesos mediante los cuales se transforma el crudo de petróleo en productos acabados (GLP, Gasolina, Keroseno, Gasóleo...) se conoce como refino. Para obtener estos productos, el crudo se somete a una serie de operaciones en unas instalaciones conocidas como *plantas de proceso*; coexistiendo con éstas están las unidades auxiliares, que proporcionan los servicios necesarios (vapor de agua, electricidad, aire de instrumentos, aire de planta, agua desmineralizada, de refrigeración y de proceso, entre otros) para el normal funcionamiento de dichas plantas de proceso. Al conjunto de todas las unidades se le denomina Refinería.

El formato de procesos de una refinería está supeditado a una serie de factores tales como el tipo de productos demandados, localización geográfica de la refinería, la calidad de los crudos de partida, requerimientos medioambientales, infraestructuras, etc.

La evolución de la demanda ha ido acompañada de un aumento en la calidad de los productos fabricados (aumento del número de octano de las gasolinas y del índice de cetano de los gasóleos, entre otros parámetros); así como de la implantación de nuevas normas anticontaminantes y las limitaciones que conllevan éstas para los compuestos químicos que constituyen los productos terminados fabricados en las refinerías, han supuesto el tener que modificar los esquemas de refino.

En las refinerías de principios de los años 70 del siglo XX predominaba *la refinería simple* destinada únicamente a la producción de carburantes, combustibles pesados.

A fines de los años 80 del siglo XX surgió la primera etapa de conversión de los productos pesados obtenidos en las refinerías. A medio y largo plazo (2010-2020) se pasará a la *refinería compleja*, respetando el medio ambiente y en la que se efectuará una conversión total de los productos pesados.

Para adaptarse a esa evolución el refino del crudo de petróleo recurre a una gran variedad de procesos (tabla 6).

Tabla 10. Clasificación de los procesos comprendidos en el refino del crudo de petróleo.

SOS DEL Separación	Destilación	Primaria	A P atmosférica	
		Secundaria	A P reducida	
Transformación	Absorción	De los gases de la refinera (H ₂ S en aminas)		
	Extracción	Por disolventes de las bases lubricantes		
	Cristalización			
	Adsorción	Purificación del H (P.S.A.); desmercurización del GN.		
	Mejora de características	Con reordenación molecular	Reformado catalítico	
			Isomerización	
		Intervienen otros reactivos	Alquilación	
			Síntesis de éteres	
	Conversión	Térmicos	Viscorreducción	
			Coquización	
		Catalíticos	Craqueo catalítico	
			Reformado con vapor	
			Hidroconversión	
	Acabado	Hidrotratamiento/ Hidrogenación		
Endulzamiento				
Protección del MA	Tratamiento de	Gases ácidos (con S)		
		Humos		
		Aguas residuales		

Los *procesos de separación* dividen la carga en fracciones más simples o más estrechas.

En los de *transformación*, los más importantes del refino y de la petroquímica, se generan nuevos compuestos con características apropiadas a la utilización del producto.

Los procesos de *acabado* permiten eliminar (normalmente por hidrogenación) los compuestos indeseables y, con los de *protección del medio ambiente* se tratan los gases de refinería (fuel gas), los humos y las aguas residuales.

El esquema de refino de los años 1950-1970, de una gran simplicidad, estaba esencialmente orientado hacia la producción de gasolinas, gasóleos, gasóleo de calefacción y fuelóleos industriales. Aparte de la nafta pesada, el resto de los productos destilados no eran objeto de grandes transformaciones. Es de resaltar la importancia que tenía entonces el conseguir aumentar el número de octano de las gasolinas (reformado catalítico), por la gran demanda de esa fracción combustible, y producir un elemento esencial para mejorar las otras fracciones del crudo: el hidrógeno. El residuo atmosférico representaba un 40 a 50 % (m/m) del crudo procesado.

En los años 80 el esquema de refino, mejorado por la introducción del craqueo catalítico y la viscorreducción, permitió asegurar la creciente demanda de gasolinas y destilados, minimizando la importación de crudo y reduciendo la producción de fuelóleo industrial, cuya demanda decrecía al ser sustituido por otras energías (nuclear o carbón). El fuelóleo residual representaba entonces de un 20 a 25% (m/m) del crudo procesado y aumentaba el contenido en contaminantes (azufre, nitrógeno y metales) del mismo.

Sin embargo el esquema de esos años era incapaz de cumplir con las nuevas limitaciones medioambientales que se iban imponiendo:

- Eliminación del plomo de las gasolinas (Anon, 1983).

- Disminución del contenido de S de los gasóleos (automoción, agrícola y pesca, y de calefacción).
- Reducción de las emisiones de SO_x.

Para afrontar esas necesidades en los años 90, en una primera etapa, el esquema de refino se completa con la adición de unidades complementarias que permiten la obtención de gasolinas sin plomo. Además deben de extremarse los controles sobre las emisiones de óxidos de azufre y buscar o modificar procesos para mejorar la calidad de los productos formulados.

No siempre se transforman los productos pesados (Devos et al, 1990). Se intensifica la utilización de crudos ligeros de bajo contenido en azufre y de residuo final reducido (relación gasolina+destilado/ residuo de vacío, mayor) así como el empleo de gas natural.

Desde mediados de los años noventa, el aumento en la demanda de productos blancos de buena calidad y la disminución del consumo de fuelóleo, unido a las limitaciones medioambientales que se han ido desarrollando han sido importantes factores a tener en cuenta a la hora de planificar el proceso de refino del crudo de petróleo. (Hydrocarbon Processing, 1998).

Es por ello que el refino en los años 2000 (Heinrich et al, 2004; Convers y Valais, 1992; Katzer et al, 2000; Alsema, 2001; Nakamura, 2003; Likhterova, 2004; Worrel y Galitsky, 2004; Szklo y Schaeffer, 2007) se caracteriza por la conversión de los residuos pesados y la reducción del contenido en aromáticos.

La conversión de los residuos pesados está ligada a la demanda de un gasóleo de automoción de gran calidad, así como a una producción de fuel ligero de muy bajo contenido de azufre, nitrógeno y metales (Billon et al, 1988; Babich y Moulijn, 2003; Ali et al, 2006).

Por todo lo anteriormente expuesto, para diseñar un plan de refino, las elecciones respectivas vendrán dictadas por el nivel de la tecnología en cada momento, el estado del I+D y la proyección o alcance de las especificaciones futuras.

Debido a esos factores expuestos no existen dos refinerías iguales, pero en cualquier caso hay una serie de operaciones básicas para el refinado de crudo que consisten en:

- ▶▶ *Recepcionar* el crudo y otras materias primas necesarias para su procesamiento.
- ▶▶ *Separar* las distintas fracciones de hidrocarburos según determinados rangos de ebullición.
- ▶▶ *Purificar* las corrientes procedentes del refinado eliminando sustancias como sal, azufre, agua, etc.
- ▶▶ *Convertir*, es decir transformar productos pesados en ligeros, hidrocarburos lineales en ramificados, etc.
- ▶▶ *Mezclar* distintas corrientes y aditivos para obtener productos que cumplan con las normas y especificaciones establecidas.

Los procesos más importantes necesarios para llevar a cabo en las refinerías las operaciones antes indicadas son los siguientes:

- Destilación primaria (atmosférica) y Destilación secundaria (a vacío).
- Reformado catalítico.
- Craqueo térmico y Craqueo catalítico.
- Hidrotratamiento.
- Coquización.
- Hidrocraqueo.
- Isomerización.
- Alquilación...

En la figura 32 se puede observar un esquema simplificado de distintos procesos de refinado de crudo de petróleo según la refinería disponga de unidades de conversión o no.

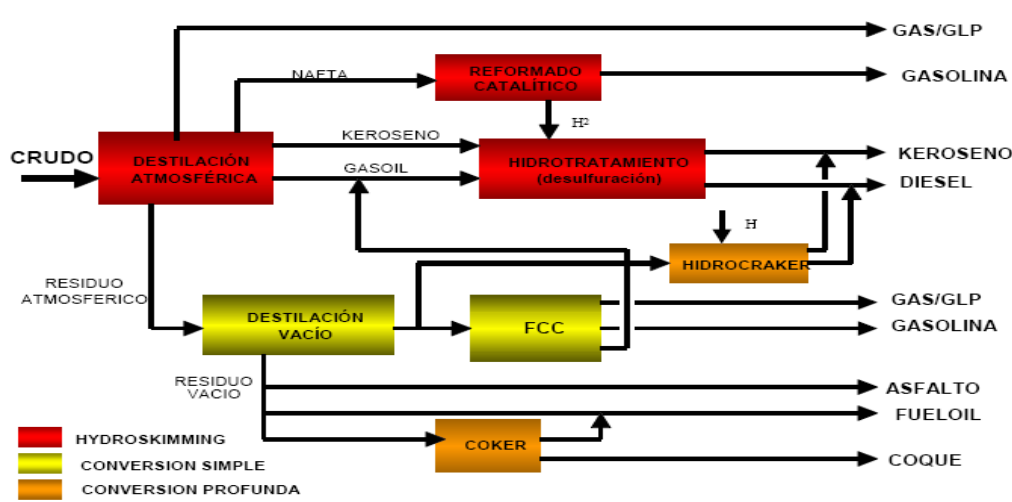


Figura 32. Esquema de una instalación de refino de crudo. (En: www.cne).

La primera operación que sufre el crudo en refinería es una *destilación fraccionada a presión atmosférica* (proceso conocido como **Destilación primaria** o *Topping*; figura 33), que implica el calentamiento, vaporización, fraccionamiento, condensación y enfriamiento de la carga.

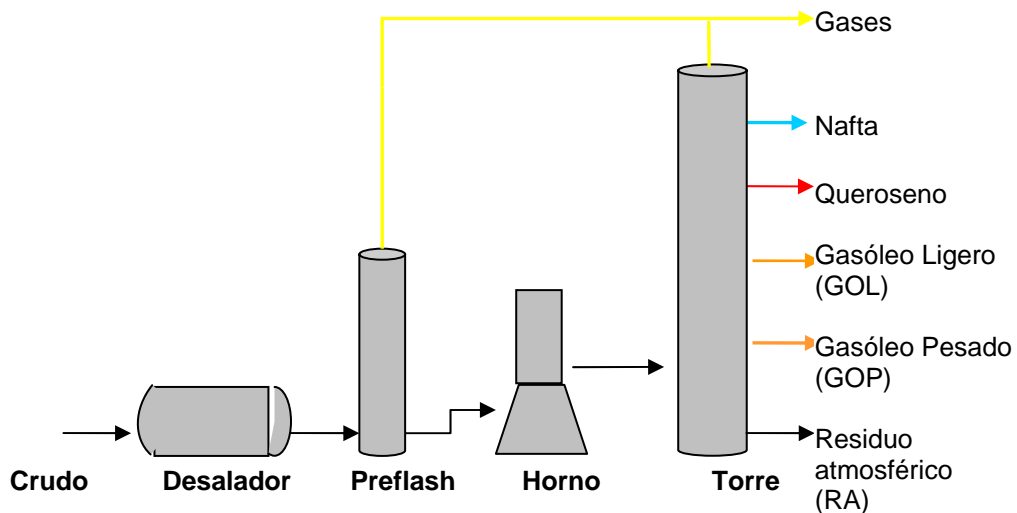


Figura 33. Esquema sencillo de destilación atmosférica del crudo de petróleo.

El propósito de este proceso es separar el crudo en distintas fracciones (cortes) de acuerdo con su rango de ebullición, adecuadas a su utilización posterior. Como paso previo a este proceso el crudo es previamente *desalado*. Esta operación tiene lugar en el *desalador*, al que se considera como una pieza más (es un equipo

estático, muy fiable, que no suele requerir especial atención) de la Unidad de destilación Atmosférica. El interés medioambiental de este equipo se centra por presentar la probablemente mayor capacidad para emplear agua reutilizada dentro de la refinería; resultando por ello una pieza clave en la gestión de las aguas residuales de ella.

El crudo y residuos pesados contienen cantidades variables de componentes inorgánicos como sales hidrosolubles, arena, óxidos de hierro y otros sólidos que en conjunto son caracterizados como sedimentos. La sal del crudo está fundamentalmente en forma disuelta o cristales suspendidos en el agua emulsionada. Estas impurezas, especialmente las sales, podrían conducir a ensuciamiento y corrosión de los intercambiadores de calor (precalentamiento del crudo) y sistemas de cabeza de la torre de destilación atmosférica.

Todas las sales inhiben la actividad de muchos de los catalizadores usados en los procesos de conversión aguas abajo, y las de sodio promueven la formación de coque en los tubos de los hornos.

Otras impurezas inorgánicas están enlazadas químicamente, caso del V y Ni en las porfirinas, y, a menudo, se refieren como sales solubles en aceite. Éstas no pueden ser eliminadas en un desalador.

El principio del desalado consiste en lavar los hidrocarburos (crudo o residuo pesado) con agua a alta temperatura y presión para disolver, separar y eliminar las sales y sólidos. Para ello se efectúa un lavado con agua y sosa (regulación del pH), que permite extraer las sales disueltas en el agua emulsionada (Na Cl, KCl y Mg Cl₂); cumpliéndose así el objeto de este proceso: reducir la corrosión ácida y minimizar el ensuciamiento y los depósitos.

Por lo tanto la materia prima o alimentación del desalador será el crudo y/o residuo pesado junto con agua fresca (precalentada a 115-110 °C) y reutilizada, mientras que el crudo lavado y el agua contaminada (con las sales extraídas al crudo y disueltas en ella) son los productos del proceso de desalado. La fase acuosa procedente de la sección de cabeza de la destilación y otras corrientes de agua usada

son normalmente alimentadas al desalador como agua de lavado. Se han realizado mejoras para conseguir reducir el contenido de agua a menos de 0,3 % y los sedimentos por debajo de 0,015 %. La concentración de impurezas inorgánicas en las corrientes lavadas es altamente dependiente del diseño y condiciones de operación del desalador, así como del origen del crudo.

El crudo desalado se envía al depósito de pre-vaporización rápida, en donde se divide en dos corrientes, una gaseosa que va directamente a la columna de destilación, y otra líquida que se calienta en un horno hasta unos 390°C, T^a máxima a presión atmosférica a la que se puede someter al crudo sin que se produzca degradación (pirólisis) del mismo.

El crudo desalado caliente (300-400°C) entra en la columna de fraccionamiento (torre de destilación) en fase gaseosa, y se divide en fracciones de intervalos de ebullición determinados. La columna de fraccionamiento está constituida por una serie de bandejas (campanas de borboteo) o platos (entre 30 y 50), colocadas en el interior de la torre, por encima y por debajo de la cámara de flash (zona de entrada del petróleo a la torre). Los vapores que ascienden por la columna se condensan a distintas alturas según el tipo de hidrocarburos que contienen. Las bandejas están provistas de conductos adecuados a través de los cuales los vapores ascienden hacia la bandeja inmediata superior, mientras que los líquidos descienden hacia la inmediata inferior (figura 34) (Canales, 2004).

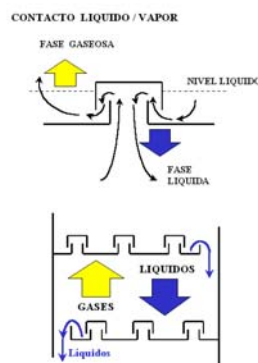


Figura 34. Esquema del contacto líquido-vapor en un plato de la columna de destilación.

A medida que los vapores ascienden por la columna, se enriquecen progresivamente en hidrocarburos de bajo punto de ebullición, en tanto que los hidrocarburos más pesados -de punto de ebullición más elevado- se concentran en el líquido que continuamente desciende por la columna (figura 35).

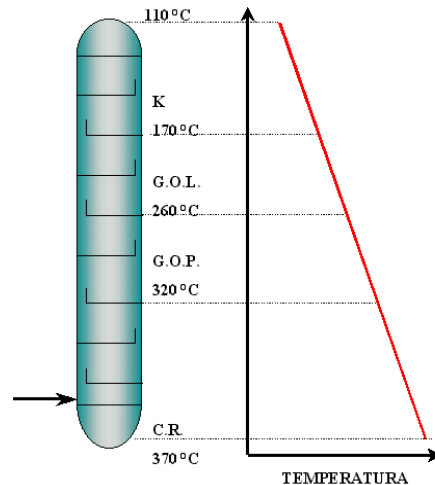


Figura 35. Perfil de la temperatura en la torre de destilación primaria.

La porción de líquido que no se vaporiza en la cámara de vaporización inmediata (“flash”), así como el que procede de la parte alta de la columna, desciende hacia el fondo de la torre, a través de otra serie de bandejas. La eficiencia del fraccionamiento depende del número de bandejas o platos y de la diferencia de temperatura existente entre la cúspide y el fondo de la columna.

Los intervalos de ebullición de las diversas fracciones, pueden estrecharse mediante la utilización de torres de agotamiento alimentadas por las extracciones laterales (stripper) que se efectúan en la torre de destilación a presión atmosférica. Se llevan a cabo cuatro o cinco correspondientes a sucesivos platos de la torre. Los hidrocarburos más ligeros se obtienen en equilibrio con componentes pesados, que deben de ser eliminados.

Para eliminarlos, cada extracción lateral se envía a una pequeña torre de agotamiento que dispone también de bandejas de fraccionamiento (de 4 a 10) e inyección de vapor por debajo del plato inferior; su estructura se asemeja a la de la torre de destilación, pero carecen de cámara de vaporización instantánea, y se alimentan con líquido extraído de la torre principal. El vapor arrastra los componentes ligeros devolviéndolos a la torre principal sobre el correspondiente

plato de extracción. La mayor parte de las fracciones generadas en la columna de destilación atmosférica pueden ser vendidas como derivados finales después de un hidrotratamiento o mezclados con otros productos procedentes de los procesos aguas abajo.

Las condiciones de operación de la torre son función de las propiedades del crudo y rendimiento y calidad de los productos que se desean obtener en el proceso. Para maximizar los destilados, se minimiza la presión, aumentando simultáneamente al máximo la temperatura. Debido a ello cada refinería necesita diseñar la unidad de destilación para los tipos de crudo que procese normalmente. Existen muchas configuraciones de destilación de crudos con amplia variación en el corte de los productos e integración térmica.

Tal y como se muestra en el esquema de la figura 32, de la torre de fraccionamiento a presión atmosférica se obtienen los siguientes productos:

☞ Una **mezcla de gases** formada principalmente por metano y etano, acompañados por SH_2 y NH_3 . A esta mezcla se le conoce como gas de refinería, fuelgas o gas ácido. Se le extrae el SH_2 , y se utiliza como combustible en la propia refinería.

☞ **Fracción C_3/C_4** , básicamente propano y butano, que es la materia prima de los GLP (gases licuados de petróleo). Poseen un punto de ebullición final $< 35^\circ\text{C}$

☞ **Naftas**, que son mezclas de hidrocarburos de 5 a 11 átomos de carbono, y que constituyen la fracción principal para la fabricación de gasolinas. Debido a su bajo número de octano deberán pasar primero por la unidad de Reformado catalítico, con objeto de incrementar éste. Su punto de ebullición inicial aproximado es 35°C y el final entre $200\text{-}215^\circ\text{C}$.

☞ **Queroseno**, es el corte de destilación que engloba a los hidrocarburos de 8 a 17 átomos de carbono aproximadamente, y que principalmente se destina a la preparación de los combustibles de aviación; una pequeña porción de

esta fracción se destina a la fabricación del queroseno de alumbrado y de calefacción. Su rango de ebullición aproximado se sitúa entre 180 y 240°C.

☞ **Gasóleo ligero (GOL)**, está constituido por una mezcla de hidrocarburos de 12 a 25 átomos de carbono, utilizado principalmente para preparar combustible para motores diesel. Su rango aproximado de ebullición está entre unos 240 y 300°C.

☞ **Gasóleo pesado (GOP)**, es una mezcla de hidrocarburos de 20 a 25 átomos de C. Una parte importante del mismo se destina a la producción de gasóleo de calefacción, pero además se puede emplear como alimentación de unidades de conversión, y mezclado con fuelóleo para reducir la viscosidad de este último. Posee un rango de ebullición aproximado de 300 a 360°C.

☞ **Residuo atmosférico**, crudo reducido o fuelóleo atmosférico (aproximadamente un 40% del crudo de partida), que puede emplearse totalmente en la producción de fuelóleo, caso del proceso en una refinería básica, o utilizarlo como alimentación de la unidad de destilación a vacío, en donde se obtienen entre otros productos los gasóleos de vacío, que sirven de alimentación a las unidades de conversión. Su temperatura de ebullición es mayor de 360°C.

El fraccionamiento del crudo por destilación atmosférica está limitado por la temperatura máxima que se puede aplicar al crudo sin que éste se degrade, y que está sobre los 390°C (a P atmosférica). La creciente demanda de productos ligeros (combustible diesel sobre todo) y la simultánea caída en el consumo de fuelóleo en las últimas décadas condujeron a las refinerías a convertir el residuo atmosférico en fracciones más valiosas como naftas y gasóleos.

Por ello, y como operación complementaria a la destilación primaria, se diseñó la unidad de *destilación secundaria o destilación a vacío*. La alimentación de esta unidad es el residuo procedente del fondo de la torre de destilación atmosférica. Se calienta hasta unos 400°C, vaporiza parcialmente (30- 70 %, m/m) en la base de la columna, que funciona a una presión de entre 0,04 y 0,1 bar. La presión

subatmosférica dentro del fraccionador se mantiene mediante eyectores, bombas de vacío, condensadores barométricos o de superficie. La inyección de vapor recalentado en la base de la columna reduce aún más la presión parcial de los hidrocarburos en la torre, facilitando vaporización y separación. La parte no vaporizada de la alimentación forma el producto de fondo y su temperatura es controlada a aproximadamente 355 °C para minimizar la formación de coque. Los gases desprendidos suben a través de la columna en contacto con componentes previamente condensados que separan cualquier líquido arrastrado, coque y metales. El vapor lavado se condensa en dos o tres secciones principales de rociado.

Entre los productos que se obtienen de esta segunda destilación están, en la parte inferior el gasóleo pesado de vacío (GOVP) y opcionalmente un corte intermedio; en la superior el gasóleo ligero de vacío (GOLV). Los componentes más ligeros (incondensables) y el vapor de agua salen por la cabeza de la columna y se almacenan en un depósito de cabeza que separa los gases, algo de gasóleo líquido y la fase acuosa.

El *gasóleo ligero de vacío* (similar al gasóleo pesado atmosférico) se envía normalmente a la unidad de hidrot ratamiento de gasóleos; el *gasóleo pesado de vacío* (producto principal de este proceso) se usa como alimentación de las unidades de Craqueo Catalítico en lecho Fluido (FCC) y/o en la unidad de Hidrocraqueo; y *el residuo de vacío* sirve como carga de las unidades de Viscorreducción, Coquización, etc. (Canales, 2004; Schepfer, 1984).

Ese residuo de vacío puede someterse a una extracción líquido-líquido (*desasfaltado*) que permite recuperar los últimos hidrocarburos que aún son fácilmente transformables y obtener: *aceite desasfaltado (DAO)* y un residuo: el **asfalto**; en éste se concentran la mayor parte de las impurezas (metales, sedimentos, asfaltenos, etc.).

Los disolventes empleados son hidrocarburos parafínicos ligeros (propano, butano, pentano). Influyen en los productos obtenidos de este proceso. Si el peso molecular del disolvente aumenta, aumenta el rendimiento en DAO, pero disminuye su calidad y la fluidez del asfalto. Un disolvente pesado origina un asfalto duro, cuya


última utilización es la combustión (centrales térmicas) o la oxidación parcial (producción de gas ciudad, hidrógeno, metanol,..).


Después de realizados los procesos de destilación a presión atmosférica y a vacío se realizan, dependiendo del tipo de refinería, una serie de procesos sobre las distintas fracciones obtenidas con objeto de fabricar productos adecuados a su utilización posterior que cumplan con las normas y especificaciones correspondientes; son los denominados Procesos de Transformación descritos en la tabla 6.

Dentro de esos procesos de Transformación se encuentran los de: mejora de las características, de conversión, de acabado y de protección medioambiental.

☐ **Mejora de las características.**

Dentro de este grupo se encuentran aquellos procesos en cuyo transcurso se realiza una *reordenación molecular*, como es el caso de los procesos siguientes:


 **Reformado catalítico:** es un tratamiento que se aplica a las naftas procedentes de destilación directa, de craqueo térmico y de hidrocaqueo catalítico para mejorar su poder antidetonante. Esta mejora se consigue principalmente por la conversión de las n-parafinas en isoparafinas, olefinas y aromáticos, y de los naftenos en aromáticos (Wauquier.2004), por lo que resulta un proceso clave en la fabricación de gasolinas.

 **Isomerización:** es un proceso mediante el cual se transforman cortes parafínicos en isoparafinas, incrementando así su poder antidetonante, para poder formar parte de las gasolinas. La carga habitual de esta unidad es el corte C₅/C₆ (naftas ligeras). Es complementario del proceso de reformado.

La isomerización puede ser simple o con reciclo de la fracción no transformada.


Los productos finales son las isoparafinas: isopentano y los isómeros de C₆ principalmente los 2, y 2,3 dimetilbutano.

O aquellos procesos en los que en su realización *intervienen otros reactivos*, que se incorporan a la carga del proceso, como el caso de la:

 **Alquilación:** es un proceso catalítico en el que reacciona isobutano con olefinas ligeras (etileno, propileno...) para dar un producto conocido como alquilato, que tiene alto poder antidetonante y relativa baja volatilidad. La carga habitual de esta unidad procede de las fracciones ligeras obtenidas en las plantas de craqueo catalítico fluido. Los productos de la reacción son isoparafinas (C₇-C₈). Los subproductos son las n-parafinas que no reaccionan.

La reacción es muy exotérmica y es catalizada por ácidos fuertes (sulfúrico, fluorhídrico).

☐ **Procesos de Conversión**, a su vez divididos en térmicos y catalíticos. De ellos destacan los siguientes:

 **Craqueo (térmico y catalítico):** El craqueo es un proceso de conversión que tiene por objeto la ruptura de hidrocarburos de peso molecular elevado (gasóleo pesado, gasóleo de vacío) para obtener compuestos de peso molecular más pequeño. Según se empleen altas presiones y temperaturas o catalizadores, tendremos un craqueo térmico o catalítico respectivamente.


La gran mayoría de los procesos de craqueo actuales se desarrollan en lecho fluidificado (FCC) (Fluid Catalytic Cracking) a temperaturas entre 450 y 500°C, con presiones de 1,5-2 barg (bar manométrico), y en presencia de catalizadores (silicatos alumínicos sintéticos, tipo zeolitas). (Heinrich et al, 1993).

La carga principal que alimenta la unidad de FCC es el gasóleo de vacío, pero se pueden utilizar además otras corrientes como gasóleo pesado de destilación atmosférica, gasóleo de coquización, etc. En esta unidad se obtiene un gasóleo ligero conocido como LCO (Light Cycle Oil), que tiene un corte muy amplio (200-350°C), y presenta bajo número de cetano, alto contenido olefínico y alto contenido en aromáticos. También se obtiene un gasóleo pesado conocido como HCO (Heavy Cycle Oil), que se recircula como alimentación de esta unidad. (Wauquier.2004)

Mediante FCC se obtienen productos de buenas características para la formulación de gasolinas, debido a la obtención de parafinas ramificadas, olefinas y aromáticos, y por lo mismo de baja calidad para los gasóleos. (Heinrich et al, 1993).

Para adaptarse a la evolución de las normativas europeas de los últimos 10 años, en las especificaciones de los carburantes se han rebajado para las *gasolinas* el contenido máximo de aromáticos (de 42% al 35%, v/v) y el de azufre de 150 mg/kg a 50 mg/kg. Para los *gasóleos*, la disminución del contenido máximo de azufre ha supuesto el paso de 350 mg/kg a 50 mg/kg (RD 1700/ 2003; RD 61/ 2006). Mientras que los contenidos de benceno y olefinas en gasolinas, así como los PAH en gasóleos mantienen los valores máximos permitidos estables.

Debido a esas restricciones se cambió el funcionamiento de las plantas de Reformado catalítico y de FCC; introduciendo unidades de craqueo catalítico con hidrógeno (Hidrocraqueo), que al mismo tiempo que saturan olefinas y aromáticos hidrogenan compuestos sulfurados.


 **Coquización:** es un proceso de conversión térmica severa, utilizado principalmente para reducir los excedentes de fuelóleo (fracción no destilable del crudo a presión atmosférica), transformándolos en productos de punto de ebullición inferior (carburantes) y para producir coque de calidad de electrodo. El uso de este proceso es frecuentemente preferido al del craqueo catalítico cuando están presentes compuestos metálicos y nitrogenados, ya que esos compuestos pueden envenenar los catalizadores (Speight, 1998).

La unidad se alimenta de residuo de vacío con bajo contenido en metales y azufre, o coque combustible en el caso de la conversión de crudos pesados o residuos de vacío de alto contenido de impurezas, y de ella se obtienen gases, naftas, gasóleos (ligero para la unidad de HDS (hidrodesulfuración), y pesado para las unidades de FCC y Coquización).

Se utilizan temperaturas de unos 440°C, presiones ligeramente superiores a 1 bar (100 kPa), y tiempos de residencia de 14-20 horas. Los productos líquidos

obtenidos son muy inestables (alto contenido en dienos y muy contaminados con azufre y nitrógeno). La producción de gas es importante. (Wauquier, 2004).

El gasóleo así obtenido posee un alto contenido en ácidos que necesitan tratamiento para su neutralización (Speight, 1998; Canales, 2004).

 **Hidrocraqueo** (Maier et al, 1988): es un proceso de conversión catalítica mediante el que se pueden transformar, total o parcialmente, los destilados de vacío en productos más ligeros.

Es un proceso en dos fases que combina el craqueo catalítico (ruptura de moléculas) con la hidrogenación. La unidad de hidrocraqueo se alimenta con gasóleo de vacío y produce naftas y principalmente un gasóleo que no es necesario desulfurar. En comparación con el FCC, el hidrocraqueo tiene la ventaja de procesar cargas con alto contenido de S, sin desulfuración previa.

El hidrocraqueo (total o parcial) es el proceso por excelencia para la producción de gasóleo y queroseno de gran calidad.

La carga procede de destilados de vacío ligeros y/o pesados procedentes de la destilación primaria o destilados a vacío pesados procedentes de procesos de conversión como: viscoreducción, coquización, hidroconversión de residuos atmosféricos y de vacío, así como aceites desasfaltados (DAO's).

Es un proceso muy flexible que permite alcanzar el mayor rendimiento en los productos requeridos y además con una gran selectividad.

En una etapa sin reciclo líquido, la conversión puede optimizarse entre un 60 y un 90 %. El residuo muy parafínico se utiliza para la producción de bases de aceites de alto IV, o como carga de la unidad de craqueo con vapor logrando rendimientos en etileno y propileno equivalente a los de las naftas parafínicas, o como carga adicional al craqueo catalítico.

En una etapa con reciclo líquido, la conversión en productos ligeros de la carga puede ser total. El rendimiento en queroseno más diesel es del 70 al 73 % (m/m).

En dos etapas con reciclo en la segunda de ellas, la conversión por etapa es del 50 % (m/m) y la selectividad en destilados medios es máxima: del 75 al 80 % (m/m).


Sin embargo, la inversión para disponer de este proceso es grande y sólo se justifica si las cargas son de difícil conversión y su contenido en azufre es elevado.

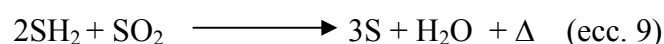
Este proceso se caracteriza además por una muy baja producción de gas y un bajo rendimiento en GLP, sobre todo en la operación de maximizar destilados. Los subproductos obtenidos en él son: nafta ligera de alta calidad (RON 78 a 81) y nafta pesada, que es una buena carga para la unidad de reformado catalítico.

Se ha observado que combustible diesel fabricado por mezcla con fracciones obtenidas por hidrocraqueo de productos pesados cambia de color (desde claro a marrón oscuro o negro) en poco tiempo (unas pocas semanas de almacenamiento), aunque este cambio parece no estar acompañado por cambios importantes en otras propiedades fisico-químicas, por lo que no afecta a sus prestaciones (Bergeron et al., 1999).

☐ Procesos de acabado.

Su utilización permite mejorar alguna o algunas de las características que presenta una determinada fracción. De entre ellos destacan los siguientes:

 **Hidrotratamiento:** proceso encaminado a reducir el contenido en azufre y nitrógeno de gasolinas, querosenos, y gasóleos mediante reacción con hidrógeno a presión de 20-70 bar, T^a entre 270- 400°C y en presencia de catalizadores. Los átomos de S de los compuestos orgánicos se combinan fácilmente con hidrógeno (el enlace C-S es débil) generando SH₂, que se trata posteriormente en la unidad de recuperación de S. La transformación de SH₂ en S se realiza mediante el proceso Claus (ecuaciones 9 y 10) (Wauquier, 2004).



El SO₂ se genera por combustión de 1/3 del SH₂ de alimentación.



La hidrodesulfuración (HDS) (operación principal), va acompañada de reacciones secundarias como:

- Hidrodesnitrogenación.
- Saturación de olefinas
- Hidrogenación de aromáticos.
- Eliminación de metales depositados sobre el catalizador de HDS.

Por lo que este tratamiento se emplea también para mejorar características como: índice de cetano, punto de humo y contenido en aromáticos y olefinas.

Las cargas son productos de la destilación primaria y ciertos productos de conversión procedentes de las unidades de craqueo catalítico, de viscoreducción y de conversión de residuos.

Para los querosenos, los procesos tienen como objeto reducir el contenido en aromáticos (mejora del punto de humo).

En el caso de los gasóleos se trata de reducir el contenido de azufre y de aromáticos; lo último origina un aumento del número de cetano y mejora del color y de la estabilidad térmica.

Los subproductos de dichos procesos son gases, sulfuro de hidrógeno y algo de nafta. El consumo de hidrógeno es importante en función de las calidades requeridas.

El propósito principal de la hidrodesulfuración de las fracciones ligeras del crudo de petróleo (gasolinas y gasóleos) es eliminar el S presente en ellas, bien sea por exigencias ambientales, o para preservar la integridad de catalizadores en operaciones posteriores.

Hasta la década de los 90 el propósito casi exclusivo de esta unidad era ajustar el contenido de S, el resto de reacciones secundarias citadas anteriormente se trataban de evitar, por lo que se trabajaba a presiones medias (30 bar) y temperaturas de 350°C.

Con la creciente participación en la formulación de gasóleos de corrientes procedentes de las unidades de conversión, y la mayor restricción respecto al contenido de S se necesita aumentar la severidad del tratamiento (70 bar, 380°C) para reducir todavía más el contenido de S, y también con objeto de favorecer las reacciones secundarias, ahora necesarias para mejorar las propiedades de dichas corrientes (reducir el contenido de aromáticos) para ser incorporadas a los gasóleos, lo que ha exigido presiones parciales y consumos de hidrógeno más elevados. (Szklo, A., and Schaeffer, R., 2007) (Canales, C. 2004).

I.2.4. Combustibles líquidos obtenidos del fraccionamiento del crudo.

Como resultado de la transformación del crudo de petróleo se obtienen más de 600 productos diferentes derivados de éste que pueden dividirse según su composición, sus propiedades y su campo de aplicación. (Érij et al, 1985)

Dentro de esa clasificación se encuentran los denominados Combustibles Líquidos, que agrupan a los combustibles destinados a:

- ⊗ Servicios comunales y domésticos: Gases licuados del petróleo (GLP).
- ⊗ Motores de encendido por chispa: Gasolinas.
- ⊗ Usos domésticos (calderas y cocinas) e iluminación: Querosenos.
- ⊗ Motores a reacción: combustibles para turborreactores: JP
- ⊗ Motores de encendido por compresión, calderas y turbinas de gas:
Gasóleos.
- ⊗ Hornos y calderas: Fuelóleos.

I.2.4.1 Gases Licuados del Petróleo.

Los GLP (gases licuados de petróleo) son productos gaseosos obtenidos de la destilación atmosférica del crudo. Se producen a base de cabezas de estabilización obtenidas durante la destilación primaria, el reformado catalítico y el craqueo catalítico.

Son fundamentalmente el propano comercial y el butano comercial. Se licuan a T^a ambiente a presiones moderadas. Las propiedades críticas de estos combustibles son la densidad, la humedad, el poder calorífico, y el contenido relativo de propano/butano.

Se utilizan como combustible doméstico e industrial, y también tienen aplicación en automoción como carburantes.

I.2.4.2 Gasolinas.

Recibe el nombre de gasolina la fracción de destilado del crudo de petróleo que se recoge en el intervalo de destilación comprendido entre 30 y 200 °C.

Se utiliza fundamentalmente para la preparación de *gasolinas*, pero esta fracción no reúne las características necesarias para su utilización directa en motores por lo que debe sufrir una serie de procesos de transformación y posterior aditivación. Según su procedencia se clasifican en gasolinas de destilación directa, gasolinas de craqueo o de reformado catalítico, y gasolinas de síntesis (las que no proceden de petróleo). De acuerdo con su aplicación, las gasolinas se clasifican en gasolinas de automoción y gasolinas de aviación

La alta demanda de gasolinas (que en algunas partes recibe el nombre de nafta o bencina) tiene como resultado que de todo el crudo de petróleo extraído en el mundo, aproximadamente, un tercio del mismo se convierte en gasolinas.

Las propiedades críticas de las gasolinas son su curva de destilación, la presión de vapor, y el número de octano.

Su composición varía ampliamente dependiendo del tipo de crudo de procedencia. Los compuestos hidrocarbonados que la componen poseen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula. (Speight, 1990; 1991).

Se encuentran en ella casi todos los hidrocarburos teóricamente posibles de las series parafínica (incluyendo la cicloparafínica y los compuestos ramificados derivados de ellos), olefínica y bencénica (aproximadamente un total de 500), al menos en pequeñas cantidades; aunque la mayor parte de la fracción gasolina está constituida por sólo unos pocos compuestos.

Las parafinas muy ramificadas, particularmente valiosas como componentes de los carburantes de automóvil y aviación, no forman parte de los principales constituyentes parafínicos de esta fracción en ningún petróleo natural conocido hasta ahora.

En general, en la gama de los hidrocarburos que contienen entre 5 y 9 átomos de carbono por molécula (C_5/C_9), los 2-metilisómeros son los más abundantes, lo que parece confirmar la tendencia a producir largas cadenas rectas de átomos de carbono en lugar de cadenas ramificadas. En los homólogos de los ciclopentanos y ciclohexanos parece confirmarse la tendencia a que predomine la formación de los que contienen varias cadenas laterales cortas, sobre los que poseen un único sustituyente más largo, diferenciándose así de la tendencia general que ocurre en las parafinas.

Lo mismo ocurre en la serie de homólogos de los hidrocarburos bencénicos, los hidrocarburos que tienen más sustituyentes y de cadenas más cortas son los más abundantes.

De la serie de las monocicloparafinas ha sido el cicloheptano (figura 36), hasta hoy, el único que se ha aislado del petróleo. Pueden encontrarse cantidades algo mayores de esta serie cicloheptánica en la parte más pesada de la fracción gasolina, aunque no puede esperarse que estos compuestos constituyan una parte importante de la mencionada fracción.

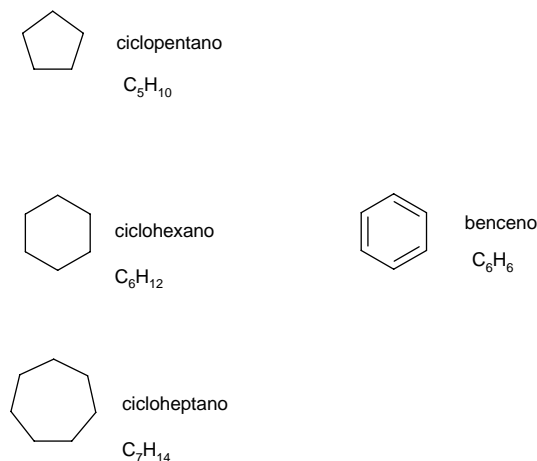


Figura 36. Fórmula estructural de anillos de 5, 6 y 7 átomos de C presentes en la fracción gasolina.

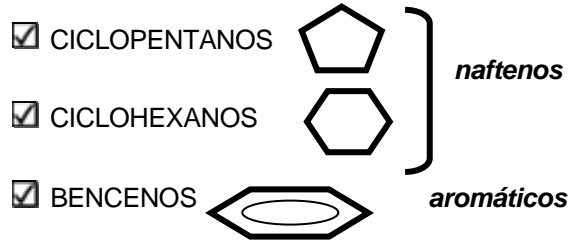
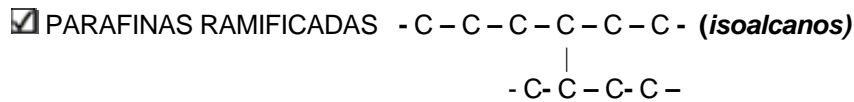
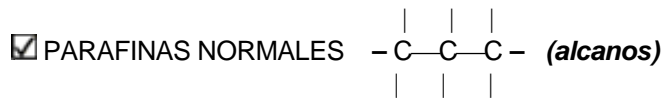
En general en una gasolina el porcentaje de aromáticos crece al aumentar el punto de ebullición, mientras que el de las parafinas disminuye.

Las fracciones gasolina que derivan del crudo de Pennsylvania son ricas en parafinas (tanto normales como ramificadas); las de crudos de California y de la Costa del Golfo son ricas en cicloparafinas. Algunos crudos de la Costa del Golfo y de Texas Occidental, y especialmente los de Extremo Oriente, proporcionan gasolinas ricas en aromáticos, con contenido superior al 20 %, (destilados de bajo punto de ebullición). La gasolina de Midway es la más rica en ciclopentanos (41 %) y la de Conroe en ciclohexanos (44,2 %).

Las gasolinas, en la mayor parte de los crudos, muestran generalmente una disminución en contenido parafínico y un aumento en contenido cicloparafínico y aromático a medida que aumenta el peso molecular.

La gran variedad de los componentes de la fracción gasolina, dentro de una clase sigue unas reglas bien definidas, que se distribuyen del modo siguiente (Érij et al, 1985; Speigth, 1991):

A) Hay cinco clases de hidrocarburos presentes:



B) Dentro de cada una de estas clases las cantidades relativas de los componentes individuales son de la misma magnitud.

C) Se ha llegado a establecer que, excepto para unas cuantas naftas no corrientes, (Michigan, Winkler, Ytes y Monument), la relación de parafinas normales a ramificadas es también aproximadamente constante.

I.2.4.3 Queroseno.

Antes de la era del automóvil fue el producto principal obtenido en las refinerías. Es un destilado medio que se utiliza principalmente, en la actualidad, como combustible para turbinas de aviación, pero también se utiliza en automoción, propulsión naval, e incluso como combustible de calefacción doméstica.

El queroseno comprende las fracciones medias de la destilación atmosférica del crudo (180°C – 275°C) y su composición, considerada en términos de grupos estructurales, es más compleja que la de la fracción gasolina ya que la naturaleza de los hidrocarburos constituyentes que posee es más compleja que la de éstas.

Contienen compuestos hidrocarbonados que poseen de 11 a 15 átomos de C/molécula; y se encuentran en esta fracción hidrocarburos de las series:

- A) **Parafinas (alcanos):** son los componentes mayoritarios. Presentes como cadenas lineales, o como sustituyentes en ramificaciones laterales de Aromáticos y Nafténicos. Su porcentaje está limitado, sobre todo si su uso es para alumbrado.
- B) **Olefinas (alquenos):** prácticamente no contiene, salvo pequeñas cantidades formadas durante la destilación.
- C) **Cicloparafinas (naftenos):** Predominio de los bi y triciclos con cadenas laterales parafínicas.
- D) **Aromáticos y dinucleares:** su contenido varía entre un 8 y un 25 %, según la procedencia del crudo. Si se destina a alumbrado debe de contener un bajo porcentaje de estos hidrocarburos.

Algunos crudos, sobre todo los de Pennsylvania contienen una fracción queroseno de muy alta calidad, mientras que a otros, como a los de base asfáltica, es necesario extraerles durante el refino los aromáticos y los compuestos de azufre antes de obtener una fracción queroseno satisfactoria.

Al principio el único uso importante del queroseno era su empleo como combustible para alumbrado de lámparas de mecha (quinqués). Después se empleó para los radiadores domésticos, incubadoras, lámparas mineras de seguridad y para las lámparas de señales de los trenes.

Para su clasificación distinguiremos la parte que se emplea como combustible de calefacción, y la principal, utilizada para la fabricación de combustibles de aviación:

- ⇒ Queroseno para alumbrado o petróleo lampante, a su vez dividido en dos grupos según el color de su llama (amarilla o azul).

Como los hidrocarburos parafínicos influyen en el ascenso del queroseno por la mecha a T^a baja y en la altura llama debe de regularse su contenido, lo que se consigue limitando el punto de congelación a un valor de máximo de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otra parte como la presencia de aromáticos puede

ensuciar la mecha debe procurarse que su porcentaje sea lo menor posible.

⇒ Queroseno para calefacción. Tiene una aplicación limitada; actualmente en resurgimiento debido al desarrollo de nuevas estufas domésticas. Su uso se centra en equipos tales como pequeñas estufas, radiadores o en calentadores para grandes espacios.

I.2.4.4. Combustibles para turborreactores.

Como ya dijimos el uso principal, actualmente, del queroseno se centra en la fabricación de combustibles para turbinas de aviación, pero tiene otras aplicaciones como por ejemplo combustible de emergencia en turbinas de gas marinas.

Los condicionantes principales para la utilización de éste combustible en aviación vienen impuestos por:

- Elevación muy rápida del avión a gran altura (disminución de la presión), lo que condiciona la volatilidad del combustible.
- Temperaturas muy bajas en sus vuelos (del orden de -50°C) lo que conlleva la necesidad de buen comportamiento en frío.
- Calentamiento aerodinámico del aire junto al avión en vuelos supersónicos (93°C para 1 mach), lo que acarrea problemas de descomposición térmica.

Por tanto se necesitan productos con:

- Baja volatilidad, para evitar las pérdidas por evaporación y los peligros de incendios en caso de accidente.
- Gran estabilidad del producto, con el objeto de que no sea afectado por procesos de oxidación, los cuales tienden a dar residuos o polímeros durante su almacenamiento.
- Buen comportamiento en frío.

- ☑ Buena estabilidad térmica para soportar bien la exposición a alta T^a.
Ésta es una de las propiedades más importantes del combustible.

De todas las fracciones de combustibles líquidos actuales el queroseno es el que presenta un comportamiento más adecuado a estas necesidades.

‘Jet Propulsor’ es el nombre que reciben los diferentes combustibles para turborreactores. Tienen el corte de destilación superior al de las gasolinas. Suelen estar entre C₈ y C₁₆ átomos de carbono. El límite superior de destilación es inferior al de los combustibles diesel, estando el corte de destilación entre 150-300°C.

La fracción base para su formulación es la fracción queroseno: destilado del crudo de petróleo intermedio entre la fracción gasolina y la gasóleo. El corte de destilación empleado está limitado por: el intervalo de destilación, el punto de cristalización, el contenido de naftalenos y el punto de humo.

En su composición se encuentran hidrocarburos de las series parafínica, nafténica y aromáticos. Contiene varios miles de hidrocarburos distintos, siendo sus porcentajes aproximados, en general de:

- parafínicos + nafténicos = 75 – 95 %
- aromáticos = máx 25 %.

En su composición pueden ir incluidos antioxidantes, inhibidores de hielo, anticorrosivos, desactivadores,...

Las principales características de los JP son:

- *punto de cristalización*
- *índice de cetano*
- *inhibidores antihielo que contienen*
- *volatilidad (curva de destilación)*
- *punto de inflamación*

Los dos últimos puntos interesan sobre todo de cara a la estabilidad en el almacenamiento.

I.2.4.5. GASÓLEOS

El gasóleo es una mezcla compleja de hidrocarburos obtenida, hoy en día, a partir de distintas corrientes provenientes del refinado del crudo. Corrientes que hace unos años eran básicamente de destilación atmosférica, y que en la actualidad son una mezcla de las anteriores con otras corrientes más inestables procedentes de unidades de conversión como FCC y Coquización (Hazlett, et al. 1991).

Su nombre procede de su antigua utilización para la fabricación de gas ciudad, que correspondía a un corte de destilación entre 200- 400 °C. Esto quiere decir que los componentes de la fracción gasóleo serán compuestos hidrocarbonados con mayor número de átomos de C en la cadena (C₁₅-C₂₅). En la actualidad, su aplicación más importante es la de carburante en motores de encendido por compresión (denominados en la legislación española como Gasóleos A y B), que siguen el ciclo Diesel, y como combustible de calderas, principalmente de calefacción (Gasóleo C, en la legislación española).

En esta fracción los compuestos principales van a ser los de la familia parafínica; en concreto predominan los compuestos parafínicos con cadenas lineales; también se encuentran aromáticos y un pequeño porcentaje de olefinas.

Dependiendo de la naturaleza del crudo, los gasóleos van a tener diferentes porcentajes de aromáticos, parafínicos,... Los procesos de refinado van a servir para eliminar algunos de los componentes que no interesan. (Beaver et al, 1991; Liu et al, 2008).

Las propiedades más relevantes para su uso en motores vienen condicionadas por la forma de funcionamiento de un motor Diesel. Así, se necesita un combustible que presente una autoinflamación rápida a medida que va entrando en contacto con el aire de la cámara de combustión, de lo contrario la acumulación y posterior combustión de gran cantidad de combustible provoca el llamado picado Diesel

(Carreras et al., 1995; Wauquier, 2004). La propiedad que mide la capacidad de autoinflamación de los gasóleos se llama “número de cetano”. Por otra parte se necesita inyectar el combustible pulverizado en una cámara con aire a P y T^a altas, por lo tanto debe poseer una fluidez determinada. La propiedad que mide esa fluidez del combustible se llama “viscosidad”.

La calidad de un combustible Diesel viene determinada por el tiempo de retraso al encendido (tiempo que tarda en iniciar su combustión desde que es inyectado). La composición química del combustible es el condicionante principal de este fenómeno.

Los hidrocarburos parafínicos tienen una temperatura de autoinflamación muy baja, con un tiempo de inducción corto, son por tanto buenos combustibles Diesel; mientras que lo contrario le ocurre a los hidrocarburos aromáticos.

Para medir esta cualidad se utiliza, como ya se ha dicho, el *número de cetano*, que relaciona la capacidad de autoinflamación de un combustible Diesel con la de un patrón consistente en una mezcla de dos productos, uno de ellos el cetano (n-hexadecano), que arde muy rápidamente, y al que se le asigna arbitrariamente el valor 100, y otro el alfa-metilnaftaleno, que presenta gran retraso en su ignición, y al cual se le asigna el valor 0.

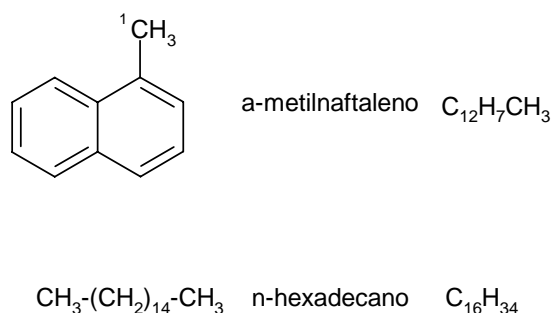


Figura 37. Fórmulas estructurales de los patrones empleados para la determinación del número de cetano.

Un gasóleo tiene un número de cetano que viene dado por la cantidad de cetano (% v/v) que en mezcla con el alfa-metilnaftaleno, se comporta en el proceso de combustión, en un motor normalizado, de manera similar a dicho gasóleo.

Las especificaciones actuales de los gasóleos de automoción y calefacción están recogidas en el RD 61/2006.

I.2.4.6. FUELÓLEOS

Los fuelóleos son combustibles residuales pues proceden del residuo que queda cuando se somete el crudo a destilación atmosférica. Es la fracción de combustible más pesada, la que tiene un mayor número de átomos de carbono. Puede proceder de una o de sucesivas destilaciones del crudo de petróleo. Su intervalo de destilación se encuentra entre 340 y 400°C. El aspecto físico del fuelóleo es pastoso y semifluido, con colores que van desde el marrón al negro. Con frecuencia contiene agua ocluída en su seno formando bolsas.

El fuelóleo está compuesto por los hidrocarburos que contenía el crudo inicialmente y que no han ido en las otras fracciones más ligeras. Contiene además de hidrocarburos pesados, compuestos metálicos y compuestos de N, O y S.

Los hidrocarburos que se encuentran en el fuelóleo contienen desde 20 a más de 35 átomos C/ cadena; es decir, estarán formando parte de esta fracción los *asfaltos, los compuestos metálicos, hidrocarburos complejos, compuestos nitrogenados, oxigenados y compuestos de azufre*, en bastante proporción. Es decir, todas las moléculas más complejas, pesadas e indeseables que se encontraban en el crudo de petróleo.

Los hidrocarburos presentes en el fuelóleo son moléculas complejas, de elevado peso molecular y alto punto de ebullición, perteneciendo el 90 % a la serie parafínica y el 10 % a la aromática.

El contenido de azufre de esta fracción combustible es alto y variable en amplio grado para ajustarse a los requisitos establecidos por las diferentes legislaciones estatales y medioambientales vigentes (Pope, 1973).

Es el combustible con mayor porcentaje de compuestos metálicos (porfirinas) y de S; por lo tanto en la combustión, entre los combustibles líquidos derivados del petróleo, es el que produce el porcentaje de cenizas más alto. También al ser la

fracción que posee el porcentaje de azufre más elevado, será la que presente mayor tendencia a originar problemas medioambientales por la posibilidad de originar lluvia ácida. (Feugier y Martin, 1985).

Este combustible se emplea como carburante para grandes motores Diesel marinos bajo distintas denominaciones (Clark, 1988), y como combustible en grandes instalaciones industriales tales como cementeras y térmicas. Con objeto de unificar internacionalmente la forma de denominar a los distintos tipos de fuelóleo utilizados como combustibles marinos se consideró utilizar la viscosidad a una temperatura determinada como propiedad diferencial (Norma ISO 8217, 2005).

Al ser mezcla de residuos de varias corrientes del proceso general de la refinería los fuelóleos suelen mezclarse con otros productos destilados más ligeros o con productos químicos (disolventes). Es por ello, y además por la naturaleza de sus componentes, que los fuelóleos resultan ser poco estables (originando depósitos y formando lodos) y presentar graves problemas de incompatibilidad entre ellos y con los productos que se les adicionan en algún momento (Kite y Stephens, 1973; Por, 1992; Por et al, 1988). Esos problemas causan, no sólo deterioro del fuelóleo sino también averías en los sistemas en que éstos se emplean, tanto en los motores o calderas como en los tanques de almacenamiento.

Por todo lo anteriormente expuesto y también a causa de consideraciones económicas, los fuelóleos residuales se han ido sustituyendo como combustibles para motores marinos.

I.3. COMBUSTIBLES TIPO DIESEL

Se llaman así a los combustibles que se utilizan en motores de combustión interna de encendido por compresión. Antes de describir la composición y las principales características de un combustible tipo Diesel parece apropiado hacer una introducción, “grosso modo”, sobre las características de funcionamiento de un motor Diesel, y sobre el propio ciclo Diesel.

I.3.1. Funcionamiento de un motor tipo Diesel.

El proceso básico de funcionamiento de un motor diesel consta de las siguientes fases o etapas (figura 38):

- Admisión de aire en los cilindros
- Compresión del aire en los cilindros, con el consiguiente aumento de presión y temperatura del aire
- Inyección del combustible en el momento de máxima compresión
- Autoinflamación y expansión.
- Escape de los gases de combustión.

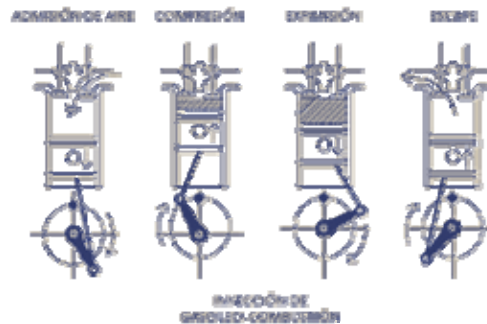


Figura. 38. Etapas del sistema de combustión diesel. (En: www.repsol.com. 2008).

El ciclo termodinámico asociado a este funcionamiento (Diesel ideal) consta de los procesos que se muestran en la figura 39.

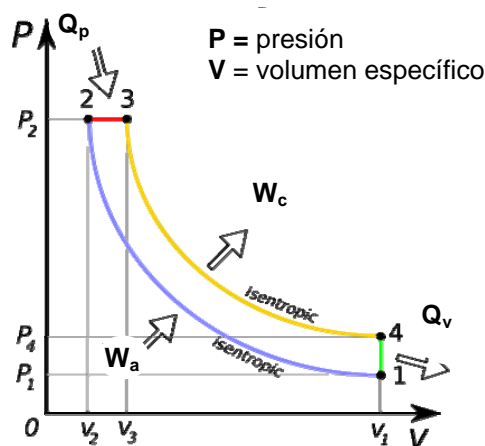


Figura 39. Diagrama P-V correspondiente al ciclo Diesel ideal. (En: www.answers.com).

En el diagrama se diferencian las siguientes etapas:

- Proceso 1 a 2: compresión isentrópica (azul).
- Proceso 2 a 3: calentamiento reversible a p constante (rojo)
- Proceso 3 a 4: expansión isentrópica (amarillo)
- Proceso 4 a 1: enfriamiento reversible a volumen constante (verde)

En el transcurso de ese ciclo diesel ideal tienen lugar los siguientes intercambios energéticos:

- (W_a) es el trabajo cedido por el pistón para comprimir el fluido de trabajo (aire encerrado en el cilindro).
- (Q_p) es el calor cedido en la combustión.
- (W_c) es el trabajo realizado por el sistema sobre el pistón (expansión adiabática)- Etapa de trabajo.
- (Q_v) es el calor cedido a volumen constante.

Las propiedades exigidas al combustible en su utilización, se justifican por las características del propio ciclo (Carreras et al, 1995; Wauquier, J. P., 2004), y de forma especial las referidas a la:

- ❶ Dosificación y formación de la mezcla: la forma de introducción del carburante en la cámara de combustión (inyección), atomización del combustible. A diferencia del Otto las propiedades de volatilidad son menos críticas, y las de flujo adquieren importancia.
- ❷ Ignición: proceso de inicio de la combustión que transcurra en el menor tiempo posible, y el desarrollo de la combustión que no se produzca con aumento brusco de presión (*picado diesel*).
- ❸ Combustión: modo de regulación de la potencia; se trabaja con exceso de aire y turbulencia; reactivo limitante es el combustible; conseguir el mayor rendimiento del combustible posible con las menores emisiones de inquemados.

El motor diesel funciona del modo siguiente:

Se aspira y comprime adiabáticamente aire en el cilindro. El carburante se inyecta, finamente pulverizado, al final de la compresión de forma progresiva, entra en contacto con el aire que se encuentra a alta T^a , por efecto de la compresión sufrida, y se vaporiza.

La combustión se inicia por autoinflamación de la mezcla (vapores de combustible originados al chocar sus gotitas con la masa de aire caliente contenida en el cilindro) en las zonas de la cámara donde se crean las condiciones necesarias de P , T^a y concentración de reactivos; esta primera fase de combustión *homogénea* del combustible evaporado y mezclado con aire, está controlada por la cinética química.

Un funcionamiento suave necesita que la inflamación del combustible sea lo más rápida posible (según vaya penetrando en la cámara), para evitar la acumulación excesiva de combustible en la cámara cuya ignición retrasada provocaría un aumento excesivamente brusco de presión (picado diesel).

En la segunda fase del proceso de combustión, el combustible está en estado *líquido*, ya que sólo fue pulverizado, por lo tanto la combustión será *heterogénea* y la evaporación del mismo viene controlada por un proceso de difusión. Por ello es necesario trabajar con exceso de aire y turbulencias para así asegurar una combustión completa (Carreras et al, 1995).

Esa diferencia entre ambas fases de la combustión es todavía más acusada por el retraso a la ignición que presente el combustible, o lo que es lo mismo por su calidad de ignición. Para que el aire alcance la P y T^a adecuadas se requiere del uso de relaciones de compresión (relación de volúmenes de cámara disponibles entre el PMS y PMI) que oscilan entre 15 y 22, según el tipo de inyección utilizada.

Por tanto, una característica esencial en el funcionamiento de un motor Diesel es el *tiempo de retardo al encendido*, que se define como el tiempo que va desde la inyección del combustible hasta su combustión, que como ya se indicó debe ser lo más corto posible para evitar excesiva acumulación de combustible en la cámara. Se

distinguen en el retardo dos aspectos, uno físico que depende de la aerodinámica de la cámara de combustión, T^a , P y del tipo de inyección (una inyección adecuada está muy condicionada por la viscosidad del combustible, por lo que ésta deberá estar comprendida entre unos límites muy precisos), y otro químico, que depende de la composición del combustible.

I.3.2. Composición de un combustible tipo Diesel

Por lo visto anteriormente se deduce que un combustible Diesel necesita cumplir con una serie de requisitos específicos, como son una buena capacidad de autoinflamación en unas condiciones de P y T^a determinadas, una viscosidad adecuada para el buen funcionamiento del sistema de inyección, buen poder lubricante (la bomba de inyección y los inyectores son lubricados por el propio combustible) (Korres et al. 2002), buen comportamiento en frío, y buena estabilidad térmica y durante el almacenamiento; además de lo exigible a cualquier combustible como poder calorífico, densidad, etc. El combustible Diesel más apropiado para un óptimo funcionamiento, sobre todo en los motores más exigentes (automoción) es el formulado a partir de la denominada fracción *gasóleo* obtenida en el proceso de refinado del crudo de petróleo.

Esta fracción que se corresponde con la que se recogía a principios de siglo entre 200 y 400°C, cuyo uso principal era fabricar gas ciudad para alumbrado (de ahí el nombre que recibe), es actualmente la fracción de destilación del crudo recogida entre aproximadamente 170- 400 °C. En su composición se encuentran hidrocarburos (HC) que poseen de 15 a 25 átomos de C/cadena (molécula) y depende de la naturaleza del crudo de procedencia. Se encuentran hidrocarburos aromáticos, parafínicos, nafténicos, etc. (Gaylarde et al, 1999).

Los hidrocarburos principales, en porcentaje en masa, dentro de la composición de la fracción son las parafinas en las que predominan las de cadenas lineales.

También se encuentran hidrocarburos de tipo mixto con anillos aromáticos (indanos) y cicloparafinas (tetrahidronaftalenos). Además contienen tricicloparafinas y aromáticos trinucleares, binucleares condensados (Naftaleno) y binucleares con uniones sencillas entre ellos (bifenilo).

Los diferentes procesos incluidos en el proceso de refinado global sirven para eliminar algunos de los componentes que no interesan de la fracción gasóleo y así ajustarla a las características que ésta deba cumplir para su empleo como base de

formulación de carburantes y combustibles, como desparafinado, reducción del contenido de azufre, etc.

Hoy en día esta fracción base tiene una gran demanda para la fabricación de productos destinados a su empleo como carburantes (en motores de combustión interna de encendido por compresión, los de ciclo Diesel) y como combustible, fundamentalmente para su uso en sistemas de calefacción y agua caliente.

Los componentes fundamentales de la fracción gasóleo son compuestos hidrocarbonados con un número aproximado de átomos de C entre 15 y 25 por molécula. Los compuestos principales para gasóleo de automoción (en la legislación española gasóleo A) van a ser los parafínicos de cadenas lineales, los aromáticos y en menor medida los olefínicos, además de ciertos aditivos para mejorar ciertas características.

Actualmente para fabricar gasóleo las refinerías mezclan corrientes procedentes de la destilación atmosférica del crudo con otras que se obtienen en unidades de conversión, principalmente las obtenidas por craqueo catalítico (FCC) y por coquización. Las corrientes procedentes de los procesos de conversión tienen una concentración de hidrocarburos insaturados alta, lo que aumenta la inestabilidad del combustible. Existen distintas opciones para evitar este problema, de entre ellas da buenos resultados el Hidrotratamiento de estas corrientes. Otra opción es la utilización conjunta de craqueo con hidrogenación (Hidro craqueo), sin embargo esta opción es cara, y suelen combinarla con la utilización de aditivos químicos. (Wauquier, J.P., 2004)

El principal objetivo a la hora de formular un gasóleo es la obtención de un combustible que simultáneamente posea una buena capacidad de autoignición y unas buenas características de comportamiento en frío. Además se precisa una desulfuración profunda del combustible por motivos medioambientales, así como una limitación del contenido aromático por razones sanitarias.

Las propiedades del gasóleo de destilación atmosférica (destilación directa, SRD) dependen del tipo de crudo de partida y del intervalo de destilación elegido.

Así crudos parafínicos dan cortes con buena capacidad de autoignición, pero malas propiedades en frío. Con crudos nafténicos o aromáticos sucede lo contrario. El corte de gasóleo procedente de FCC (Light Cycle Oil, LCO) posee baja capacidad de autoignición, alto contenido de azufre, y alto contenido olefínico y aromático, por lo que precisa ser hidrotratado antes de pasar a formar parte de la mezcla “gasóleo de automoción” (Green et al, 1997; Laredo et al, 2004;).

Los gasóleos procedentes de coquificación tienen mejor capacidad de autoignición que el LCO, pero presentan alto grado de insaturación, por lo que son muy inestables y por tanto deben ser también hidrotratados. El gasóleo procedente de hidrocrqueo es de buena calidad, tiene alta capacidad de autoignición, buena estabilidad, buen comportamiento en frío, y muy bajo contenido de azufre, pero el proceso presenta alto coste (Oltzyrev et al, 2004).

La presencia de parafinas influye positivamente en la capacidad de autoignición del gasóleo, las parafinas “arden bien” ya que presentan temperaturas de autoignición bajas, pero negativamente en su comportamiento en frío debido a que la cristalización de éstas empieza a producirse a T^a relativamente alta (Érij et al, 1985; Coutinho et al, 2002).

De todos los constituyentes del gasóleo, las parafinas son los compuestos con punto de congelación más alto, por ello son los primeros en solidificarse y precipitar cuando disminuye la temperatura (Couthino et al, 2002; Kotov et al, 2003).

El invierno de 1962-63 en Europa fue especialmente frío y se detectaron numerosos problemas debidos al comportamiento de gasóleo a baja temperatura. El uso de mejoradores de fluidez a baja temperatura se generalizó a partir de la década de los 60.

A mediados de la década de los 80 coincidieron una serie de inviernos severos, de forma que a finales de dicho período se volvieron a mejorar las propiedades a baja temperatura, optimizando las formulaciones y el uso de aditivos (Azev et al, 2001; Danilov, 2001; Marie et al, 2004).

Hoy en día la operabilidad que presenta el combustible en condiciones de bajas temperaturas es uno de los parámetros críticos de producción e incluso de diferenciación entre marcas.

Los compuestos aromáticos no son deseables ya que presentan, por lo general, gran retardo al encendido al tener temperaturas de autoignición muy elevadas (de 500 a 600 °C) y además aumentarían los riesgos potenciales de contaminación ambiental (Érij et al, 1985; McDonald et al, 2004; Dobbinns et al, 2006).

Por otra parte la concentración de olefinas influirá decisivamente en la estabilidad del combustible debido a su alta reactividad (Grishina et al, 2007). Olefinas y aromáticos proceden en gran medida de las corrientes obtenidas en los procesos de conversión.

La estabilidad de las fracciones de petróleo es una característica imprescindible para garantizar su uso adecuado. En presencia de factores como la luz, los metales disueltos, el oxígeno o la temperatura se acelera la desestabilización del gasóleo, lo que conlleva la formación de sustancias insolubles que pueden afectar al adecuado funcionamiento del motor (obstrucción de filtros, corrosión de líneas...) (Link y Baltrus, 2007)

Los nuevos sistemas de inyección electrónicos, basados en inyector bomba y en el denominado de conducto común (common-rail) son muy críticos frente a los insolubles pues trabajan a temperaturas y presiones muy altas, regulados por una centralita electrónica muy sensible a la más pequeña alteración del flujo de combustible.

Además se ha detectado que la alta temperatura alcanzada en los nuevos sistemas de inyección puede provocar una elevada disolución de Cu, que actúa como catalizador de muchas reacciones de formación de sustancias insolubles (Doyle et al, 2006).

Los aditivos más utilizados en la formulación actual de los combustibles destinados a los motores de encendido por compresión se pueden clasificar en los tipos que se muestran en la tabla 11, según su influencia sobre el motor, el combustible, la manipulación del mismo etc.,

Tabla 11. Clases en que pueden clasificarse los aditivos a emplear en la formulación de un gasóleo (Bacha et al, 2007).

Clase o tipo		
Funcionamiento del motor y del sistema de combustible:	Mejoradores de	Número de cetano
		Limpieza de inyectores
		Lubricidad
	Supresores del punto de humo	
Manipulación del combustible	Antiespumantes	
	Inhibidor antihielo	
	Operabilidad a baja T ^a	
	Conductividad	
	Reducción de la fricción	
Estabilidad del combustible	Antioxidantes	
	Estabilizadores	
	Desactivadores de metales	
	Dispersantes	
Control de la contaminación	Biocidas	
	Demulsificadores	
	Inhibidores de corrosión	
Fiscales	Control de seguimiento de fraudes	Trazadores
		Colorantes

⇒ Aditivos que actúan sobre el funcionamiento del motor y del sistema de combustible:

⊙ *Mejoradores del Número de Cetano:* su función es mejorar la calidad de ignición en aquellas fracciones con baja calidad de autoignición (LCO, por ejemplo). Elevan el número de cetano del combustible para así reducir el ruido y el humo de la combustión y facilitar el arranque del motor en climas fríos. La magnitud del beneficio conseguido varía con el diseño del motor y las condiciones operativas, alcanzándose un intervalo en el que no se aprecia una mejora perceptible del NC.

Tradicionalmente para mejorar esa cualidad se han usado nitratos de alquilo y peróxidos orgánicos. De los primeros es el nitrato de 2-etilhexilo

(NEH) o nitrato de octilo (figura 40) el más ampliamente usado; compuesto inestable y que se decompone rápidamente a altas temperaturas en la cámara de combustión. Los productos de descomposición ayudan al inicio de la combustión y acortan el retraso a la ignición que inicialmente presentaba el combustible.

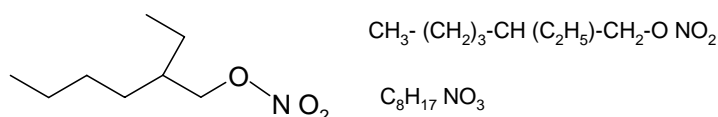


Figura 40. Fórmula empírica y desarrollada del nitrato de 2-etilhexilo.

El incremento en el número de cetano originado por la adición de diferentes concentraciones de NEH varía según el tipo de combustible. Ese incremento es mayor cuando se adiciona el NEH a combustibles que ya de por sí presentaban números de cetano altos; y va aumentando en incrementos tan pequeños como los de NEH añadidos, hasta llegar a ciertas concentraciones para las que no se obtiene ninguna mejora en el NC.

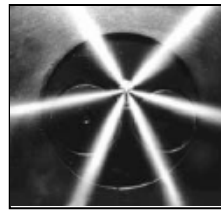
Generalmente el NEH se usa a concentraciones entre 0,05 y 0,4 % (m/m) obteniéndose un aumento del NC de 3 a 8 puntos. La desventaja del empleo del NEH es que disminuye la estabilidad térmica de algunos combustibles diesel; lo que puede ser compensado con el empleo de aditivos que palien ese problema.

Los peróxidos son menos tóxicos y muy compatibles con el resto de aditivos (Danilov et al, 2003). En 1996 Hasmimoto et al, informan sobre la posibilidad de mejorar el número de cetano de combustibles diesel por autooxidación, debido a los hidroperóxidos generados.

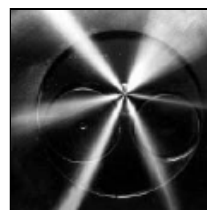
Comercialmente se ha empleado el peróxido de diterbutilo (PDTB). Es menos efectivo que el NEH, sin embargo no degrada la estabilidad térmica del combustible diesel, y no contiene nitrógeno, lo cual es muy importante para conseguir que las formulaciones de algunos diesel reformulados cumplan con los requisitos establecidos para ellos.

También han sido utilizados como mejoradores del NC otros nitratos de alquilo, nitratos de ésteres, peróxidos, y algunos compuestos nitrosos, pero no se han usado comercialmente, ya que los efectos de éstos sobre otras propiedades del combustible, como la estabilidad térmica, no se han contrastado suficientemente.

⊙ *Mejoradores de la limpieza de los inyectores:* el combustible y los productos de descomposición térmica del aceite lubricante pueden formar depósitos en la entrada de la aguja de los inyectores, área expuesta a las altas temperaturas del cilindro. La extensión del depósito formado varía con el diseño del motor, la composición del combustible, la composición del aceite lubricante, y, las condiciones de operación. Excesivos depósitos pueden alterar el patrón de pulverización del inyector (figura 41) por lo que, en consecuencia, puede obstaculizarse el proceso de mezcla combustible-aire. En algunos motores puede resultar de ello, un incremento del consumo y de las emisiones.



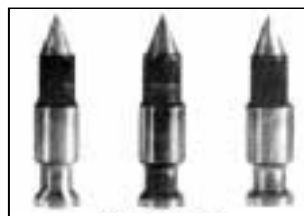
A) - *Inyector limpio.*
Patrón de pulverización regular.



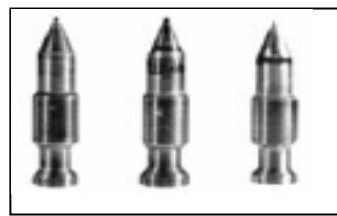
B) *Inyector sucio.*
Patrón de pulverización irregular.

Figura 41. Patrón de pulverización del inyector (Bacha et al, 2007).

Detergentes poliméricos bajos en cenizas pueden limpiar los depósitos de combustible del exterior del inyector y/o mantener limpios los inyectores.



A) Combustible sin tratamiento.



B) Combustible con aditivo de limpieza.

Figura 42. Niveles típicos de depósitos sobre la boquilla de un inyector (Bacha et al, 2007).

Estos aditivos están compuestos por un grupo polar que se une a los depósitos y a los precursores de los depósitos, y un grupo no polar que disuelve el combustible. De este modo los aditivos pueden redissolver los depósitos, previamente formados, reduciendo así la oportunidad de los precursores de depósitos de formarlos. Generalmente estos aditivos se emplean a concentraciones comprendidas entre 50 y 300 ppm.

⊙ *Mejoradores de la lubricidad:* estos aditivos son de reciente incorporación en la composición del gasóleo y su necesidad deriva de la pérdida de lubricidad que sufren los gasóleos durante el proceso de hidrotatamiento severo (desulfuración) (Korres et al, 2002).

Contienen un grupo polar que es atraído por la superficie del metal que causa que se forme una fina película de aditivo sobre ella. La película actúa como un sistema de lubricación límite entre las dos superficies metálicas en contacto.

Hay tres grupos de compuestos químicos que se emplean generalmente para esta función: monoácidos, amidas y ésteres. Los más efectivos son los monoácidos, y son usados a bajas concentraciones (10 a 50 ppm). A causa de que los ésteres y las amidas tienen baja polaridad, su uso requiere el empleo de altas concentraciones, entre 50 y 250 ppm (Bacha et al, 2007).

Los combustibles diesel de muy bajo contenido en azufre (llamados de *de azufre cero*) necesitan llevar estos aditivos para conseguir cumplir las exigencias de lubricidad establecidas en especificaciones de calidad como las establecidas en las normas europeas (EN 590) o norteamericanas (ASTM D 975, etc.)

⊙ *Supresores de humo:* Algunos compuestos organometálicos pueden actuar como catalizadores de la combustión. Su adición al combustible puede reducir la emisión de humos negros (hollín) resultantes de una combustión

incompleta (inquemados sólidos). Ese problema es más significativo cuando se emplean motores de tecnologías antiguas.

Sin embargo el empleo de estos aditivos presenta problemas respecto a sus efectos toxicológicos potenciales y a la compatibilidad con los componentes de los motores. Durante la década de 1960s, antes de la promulgación del Acta del aire Limpio y la formación de la EPA, en USA, se emplearon, ocasionalmente, ciertos organometálicos de bario, posteriormente prohibidos por la EPA por el peligro potencial para la salud que suponía en bario que contenían los gases de exhaustación de los motores.

En algunas partes el mundo se siguen empleando supresores de humos basados en otros metales como Fe, Ce o Pt, si la reducción de emisiones pesa más que los peligros potenciales sobre la salud derivados de la exposición a esos metales. En Japón y en otros países no está permitido el uso de esos aditivos. (Bacha et al, 2007).

⇒ Aditivos que actúan sobre la manipulación del combustible.

⊙ *Antiespumantes*: reducen la tendencia que presentan algunos combustibles diesel a formar espuma en los tanques de los vehículos. Esa espuma puede interferir durante el proceso de relleno del tanque, falseando la lectura de la sonda, o provocando derrames. Los compuestos químicos que se emplean como antiespumantes, en general, son las siliconas, y se usan a concentraciones de 10 ppm o menos.

⊙ *Inhibidores antihielo*: se emplean para evitar que el agua libre presente en los combustibles cristalice (agujas de hielo) cuando éste soporte bajas temperaturas. Se trata de evitar los problemas de obturación de filtros que causarían bloqueo del flujo de combustible y, consecuentemente, un mal funcionamiento del motor. Para ello se utilizan alcoholes o glicoles que al disolver el agua libre forman una disolución de punto de congelación inferior al agua pura (inferior a 0 °C).

- ⊙ *Operabilidad a bajas temperaturas:* estos aditivos mejoran el flujo de los combustibles diesel al disminuir el punto de congelación (punto de gelificación) o el de enturbiamiento. Reducen, pues, los problemas causados por la precipitación de las parafinas (alcanos de mayor peso molecular, punto de congelación más alto) contenidas en los combustibles diesel, al interactuar con los cristales formados por ellas al enfriarse el combustible.

Un tipo frecuentemente utilizado son los depresores del punto de congelación, que están constituidos por copolímeros tipo alquil-metacrilato con vinil-acetato, etileno con vinil-acetato, y etileno con olefinas (Smirnova et al, 2003). El mecanismo de acción se basa en que cristalizan inmediatamente antes que las parafinas medias, actuando sobre la germinación de éstas. Se utilizan también depresores del punto de enturbiamiento, que mezclados con los anteriores pueden tener efecto antagónico (Létoffé et al, 1995; Kotov et al, 2003; Marie et al, 2004).

Los polímeros mitigan los efectos de los cristales de parafinas sobre el flujo de combustible modificando su tamaño, forma, y/o grado de aglomeración. Las interacciones polímero- parafinas son bastante específicas; un aditivo en particular, generalmente, puede no responder igual en todos los combustibles.

Estos aditivos pueden ser agrupados, idealmente, en los tres grupos siguientes:

- Especializados para combustibles diesel de intervalo de destilación estrecho.
- Uso general.
- Especializados para combustibles con punto final de ebullición alto.

Para ser efectivos, los aditivos tienen que ser mezclados en el combustible antes de que se haya formado en él cualquier cristal de parafina, por ejemplo antes de alcanzarse el punto de enturbiamiento. Para un

determinado combustible puede no ser predecible el aditivo óptimo y la concentración necesaria a emplear; por lo que ello debe de determinarse experimentalmente. Algunos depresores del punto de enturbiamiento también provocan mejoras de la lubricidad. (Bacha et al, 2007).

En la tabla 12 se muestran las mejoras esperadas al adicionar diferentes tipos de aditivos de operabilidad a bajas temperaturas.

Tabla 12. *Mejoras producidas por diferentes aditivos de operabilidad a bajas temperaturas (Bacha et al, 2007).*

Tipo de aditivo	Concentración (ppm)	Mejora típica obtenida °C	Norma
Punto de enturbiamiento	200 – 2 000	3 - 4	UNE-EN 23015
LTF	50 – 2 000	8 – 12	ASTM D 4539
POFF	100 – 2 000	15 – 20	UNE-EN 116
Punto de congelación	100 - 300	30 - 40	ASTM D 97

- ◉ *Conductividad:* al bombearse el combustible de un tanque (en refinería, terminal, o estación de servicio) especialmente cuando se bombea a través de filtros, se genera una pequeña cantidad de electricidad estática. Normalmente esta carga es cuidadosamente disipada y no causa problemas. Sin embargo, si la conductividad del combustible es baja, éste puede actuar como un aislante permitiendo que se acumule una cantidad de carga significativa. La descarga estática puede luego ocurrir suponiendo un riesgo potencial de peligro de incendio. Generalmente, los combustibles con muy bajo contenido de azufre presentan baja conductividad.

Actualmente los combustibles presentan muy bajos contenidos de azufre, y la tendencia es a reducirlos aún más, por lo que para prevenir la acumulación de cargas estáticas se tiende a generalizar el uso de aditivos antiestáticos en los combustibles. Se emplean compuestos químicos tanto metálicos como no metálicos (los metálicos están prohibidos por la EPA), y se usan en concentraciones de 10 ppm o menos.

⊙ *Reductores de la fricción:* Los emplean algunas veces las compañías petrolíferas para incrementar el volumen de producto que quieren distribuir. Son polímeros de alto peso molecular que cambian las características de turbulencia del flujo de los fluidos a través de los oleoductos, de modo que pueda incrementarse la velocidad máxima de flujo en un 20 a 40 %; se emplean a concentraciones, generalmente, inferiores a 15 ppm. Cuando la aditivación del producto pasa a través de una bomba, el aditivo es troceado en pequeñas moléculas que tienen un efecto mínimo del producto sobre el funcionamiento de los motores a las temperaturas de operación normales.

⇒ Aditivos que actúan sobre la estabilidad del combustible.

Resultado de la inestabilidad del combustible es la formación de gomas que forman depósitos en la cabeza del inyector o partículas que pueden obturar los filtros del sistema de inyección de combustible. La necesidad de usar aditivos de estabilidad varía ampliamente con el tipo de combustible; depende del modo de fabricación del combustible: origen del crudo de que proceda, procesos de refinado y mezclas efectuadas.

Generalmente los aditivos estabilizadores actúan bloqueando una de las etapas en una de las vías de la compleja reacción química (multietapas) con que se intenta explicar la causa de la inestabilidad de los combustibles diesel. Debido a esa complejidad, un aditivo estabilizador puede ser efectivo para un determinado tipo de combustible, pero no ejercer el mismo efecto en otro tipo.

Por ello deben de buscarse estabilizadores, y concentraciones a usar de ellos, específicos para cada tipo de combustible. Se obtienen mejores resultados cuando el aditivo se añade inmediatamente después de fabricado el combustible.

La implantación en los últimos años de los combustibles de ultra-bajo contenido de azufre, y por lo tanto más estables, ha supuesto una significativa reducción de la necesidad de utilizar estos aditivos (Bacha et al, 2007).

- ⊙ *Antioxidantes:* La oxidación es una manera de provocar la inestabilidad del combustible. Comienza cuando el oxígeno, que ha entrado en pequeñas cantidades disuelto en el aire, ataca a ciertos componentes del combustible. Ese ataque inicial desencadena un complejo juego de reacciones en cadena.

Los antioxidantes trabajan interrumpiendo esa reacción en cadena. fenoles hindered y ciertas aminas, tales como la fenildiamina, son los antioxidantes más utilizados; se emplean en concentraciones desde 10 a 80 ppm.

- ⊙ *Estabilizadores:* otra fuente de inestabilidad del combustible son posibles reacciones ácido- base. Los estabilizadores usados para prevenirlas son, generalmente, aminas básicas fuertes y se emplean a concentraciones entre 50 y 150 ppm. Reaccionan con compuestos ácidos débiles para formar productos que permanecen disueltos en el combustible y no reaccionan con nadie.

- ⊙ *Desactivadores de metales:* son compuestos que acomplejan a los metales disueltos en el combustible (los quelatan), evitando así que actúen como catalizadores de los procesos de oxidación implicados en la reacciones de inestabilidad del combustible. Se usan, normalmente, en concentraciones muy bajas, que van desde 1 a 15 ppm

Aunque su utilización en gasolinas viene de muy antiguo (1939) (Waynick, 2001), su presencia en combustibles diesel es reciente dado que hasta ahora los mecanismos habituales de degradación del combustible se solucionaban bien usando dispersantes.

La exhaustiva reducción del azufre en gasóleos, la presencia cada vez más frecuente de metales en el combustible (provenientes de corrientes de conversión), y la utilización de sistemas de inyección cada vez más críticos

frente a sustancias insolubles, hace que algunas marcas hayan optado por la incorporación de este tipo de productos a sus gasóleos. (Delgado, et al. 2003).

- ⊙ *Dispersantes*: No pueden prevenir las reacciones de inestabilidad, pero sí mantener en suspensión los productos formados por la oxidación del combustible (un efecto negativo de éstos es que potencian la disolución del cobre de tuberías); de ese modo se consigue que esas partículas formadas no se enracimen en agregados suficientemente largos como para obturar filtros e inyectores.

Sustancias como las poliisobutensuccinimidas o las bases de Mannich son utilizadas como dispersantes en combustible diesel (Delgado, et al., 2003). Los dispersantes típicos se emplean en concentraciones que van desde 15 a 100 ppm (Bacha et al, 2007).

⇒ Aditivos que actúan sobre el control de la contaminación.

- ⊙ *Biocidas*: A pesar de que las altas temperaturas implicadas en los procesos de refino suponen una esterilización del combustible, en ciertas circunstancias, puede ser necesario emplear sustancias que inhiban el crecimiento de microorganismos en él. Esos microorganismos incluyen bacterias y hongos (levaduras y mohos).

Esas sustancias se denominan biocidas. Los biocidas se emplean cuando el crecimiento de microorganismos ha alcanzado niveles problemáticos, bien por la cantidad de ellos formada (biomasa) o por acumulación de lodos (barros microbiológicos) o partículas de corrosión. Las concentraciones a que normalmente se emplean los biocidas oscilan entre los 200 y 600 ppm.

Dado que los microorganismos para su crecimiento necesitan agua, se acumularan en la interfase combustible-agua, por lo que la primera búsqueda de este tipo de aditivos se centrará en un tipo de compuesto que sea a la vez

soluble en el combustible y en el agua, para que pueda atacar a los microorganismos en ambas fases.

Los cromatos o formaldehído son utilizados como biocidas en combustible diesel, (Bosecker, 1997; Gaylarde 1999).

Si el biocida no consigue actuar sobre la biopelícula dura acumulada sobre la superficie de un tanque u otro equipo, porque no es capaz de atravesar el espesor de la capa de organismos muertos, el tanque debe de ser drenado y limpiado mecánicamente.

Incluso puede ocurrir que, aunque cuando el biocida pare de modo efectivo el crecimiento microbiológico, sea necesario extraer la biomasa acumulada para evitar obturar el filtro.

Cualquier fase acuosa residual que contenga biocida debe de ser desechada de modo apropiado por ser el biocida, tóxico.

⊙ *Demulsificadores:* aunque normalmente el combustible y el agua se separan rápidamente, la presencia de compuestos polares en él que puedan actuar como surfactantes podría formar una emulsión. Cualquier operación a la que se someta esa emulsión que conlleve alta fuerza de giro (tal como el bombeo de combustible) puede estabilizarla. Los demulsificadores son surfactantes que pueden romper la emulsión y separar el agua del combustible; las concentraciones típicas de uso varían entre 5 y 30 ppm.

⊙ *Inhibidores de corrosión:* son aditivos que se utilizan para prevenir la corrosión en los sistemas de distribución de combustible (tanques y oleoductos) fabricados en acero. Dicha corrosión se produce en presencia de agua, pudiendo originar desde orificios en paredes de tanque y tuberías (corrosión severa) a provocar derrames. Por otra parte, el combustible contaminado con las partículas de orín puede obturar los filtros de combustible o incrementar el desgaste de la bomba de combustible y del inyector.

⇒ Aditivos fiscales.

Los *fiscales* (colorantes y trazadores) sirven para controlar posibles fraudes en aquellos combustibles que están subvencionados, como por ejemplo el gasóleo destinado a su empleo en sistemas de ACS (gasóleo clase C). Pequeñas cantidades de éstos se añaden al gasóleo (2-5 ppm) y no presentan coloración, pero pueden ser detectados pues presentan color por extracción con 50%(v/v) 1,2-diaminoetano en solución (1:1, v/v) de 1,2-etanodiol y metanol (Suwanprasop, et al., 2004).

En España están regulados los agentes trazadores y marcadores que pueden ser adicionados a ciertos hidrocarburos mediante la ORDEN PRE/1724/2002, modificada posteriormente mediante la ORDEN PRE/3493/2004.

Los aditivos pueden ser añadidos al combustible en la refinería, durante la distribución o después de que el combustible salga del terminal. Durante la distribución, los aditivos pueden ser inyectados antes del tránsito por el oleoducto (si el combustible es distribuido por tubería) o en la terminal.

La aditivación de la fracción gasóleo base para la mejora de todas o alguna de sus características iniciales es una operación muy compleja que requiere profundos estudios sobre antagonismos y sinergias entre los aditivos escogidos y dicha fracción, así como entre ellos mismos.

La tendencia es al empleo de lo que se conoce como *paquete indiferenciado de aditivos*, en el que se reúnen varios de ellos, como por ejemplo el utilizado por CLH y registrado con las siglas **HQ300** (aditivación básica) para el gasóleo de automoción; consta de: un aditivo mejorador de calidad de ignición, un anticorrosivo, un antiespumante, y un aditivo detergente-dispersante (www.clh.es).

I.3.3. Principales características de un combustible tipo Diesel.

Las propiedades que se consideran a la hora de estudiar estos combustibles (gasóleo clase A y clase C, legislación española) son las que se recogen en sus especificaciones correspondientes, y dentro de éstas son consideradas como críticas la curva de destilación, la densidad, la viscosidad, el contenido en azufre, las propiedades de comportamiento en frío, y el nº de cetano (Wauquier, 2004).

Las características recogidas en las especificaciones de los productos que conforman el estudio de este trabajo de tesis se pueden agrupar para su estudio según el modo en que éstas actúan sobre:

- **Las características físicas del combustible:** masa molecular media, aspecto físico y fluidez.
- **El comportamiento ante el calor:** punto de inflamación y curva de destilación.
- **El comportamiento ante el frío:** punto de enturbiamiento y punto de obstrucción del filtro en frío.
- **La influencia del contenido de agua:** agua libre, agua y sedimentos, contaminación microbiológica.
- **La contaminación total que presente el combustible:** partículas sólidas.
- **El desarrollo de la combustión:** número de cetano y contenido de azufre.

I.3.3.1. Características físicas.

I.3.3.1.1. Masa molecular media

Promedio ponderado de las masas moleculares de los respectivos compuestos que entran a formar parte de la mezcla. Según Gaylarde et al (1999) la masa

molecular media de un combustible tipo diesel se encuentra entre los valores de 212-294 uma.

La masa molecular media de una fracción derivada del crudo de petróleo es función de la temperatura de destilación media (R) y de la densidad específica de la misma a 15°C ($T_m / \rho_r^{0,40}$) (Maxwell, 1962).

Para la densidad, masa volumétrica media por unidad de volumen, de los productos petrolíferos se ha establecido una temperatura de referencia para su medida que son 15 °C.

Su valor está relacionado con la presencia en el combustible de los componentes más pesados de la fracción gasóleo base, y por lo tanto con la autonomía (por ejemplo en automoción, km que puede recorrer un automóvil con 1 litro de combustible), así como con el rendimiento del motor. Lo cual a su vez está relacionado con el poder calorífico del combustible y con el rendimiento de la combustión (Guibet, 2004).

Pero a su vez esos componentes más pesados provocan efectos indeseables como, alto punto final de ebullición, alto porcentaje de residuos de destilación, dilución del aceite del cárter, etc., que provocan diversos problemas en el funcionamiento del motor o caldera al cual se destinen los gasóleos.

Por ello en la legislación, que establece y regula la calidad de los combustibles, se establecen para el valor de la densidad de los gasóleos destinados a automoción y a calderas de calefacción unos valores máximos y mínimos. (RD 1700/2003): RD 61/ 2006).

Esos valores son:

- ➔ Gasóleo destinado a automoción (clase A): mín 820 kg. m⁻³
máx. 845 kg. m⁻³
- ➔ Gasóleo destinado a calefacción (clase C): máx. 900 kg. m⁻³

I.3.3.1.2. Aspecto físico.

El aspecto físico de un combustible tipo diesel se puede controlar y regular mediante los dos parámetros siguientes:

I.3.3.1.2.1. Transparencia y brillo.

Se puede apreciar cualitativamente la presencia en un combustible destilado de partículas o agua libre, es decir la posible contaminación que éstos presenten.

Por *Transparencia y brillo, o claro y brillante* se considera la ausencia de turbidez, emulsión, partículas o agua visible en el combustible. Es decir, con este concepto se pretende expresar el estado de limpieza que presenta el combustible por observación visual.

Para evaluar y controlar este parámetro (Cumple; No Cumple) debe de observarse si se aprecia presencia de partículas sólidas o barros y/o lodos así como gotas de agua libre en la muestra, apreciables a simple vista (UNE 51-132; ASTM D 4176).

Agua libre se considera aquella en exceso en el combustible que no está disuelta en el mismo y que puede dar origen a una opacidad o neblina en el combustible o presentarse en formas de pequeñas gotitas en el mismo.

La contaminación por sólidos se produce por la presencia de pequeñas partículas sólidas o semisólidas, residuos o sedimentos resultantes bien del polvo arrastrado por el aire, de la corrosión de las paredes de los tanques de almacenamiento o de las partes metálicas de los sistemas del combustible, de la inestabilidad química del combustible o del deterioro del recubrimiento protector de ciertos equipos.

El contenido de agua libre en forma de pequeñas gotitas se puede apreciar a simple vista, hasta un valor aproximado de 40 ppm (m/m).

La limitación para apreciar este parámetro viene dada por la coloración que pueda presentar el combustible; así para aquellos cuyo color supera el valor 5 de la escala ISO (UNE 51 104; ASTM D 1500) se considera que en la apreciación visual de partículas y agua libre el error cometido podría exceder los límites permitidos del ensayo normalizado.

I.3.3.1.2.2. Color.

El color de un combustible depende de la procedencia del crudo de partida. Puede servir como un indicador para la estimación del grado de refinado, pero no es una guía de calidad, si bien es cierto que con el envejecimiento del combustible durante el almacenamiento se acentúa el color.

Este parámetro, puede servir para que el usuario bien, pueda detectar una posible contaminación del combustible (mezcla con otro tipo de combustible o producto) o le resulte fácil identificar el tipo de gasóleo a utilizar (Linisinger et al, 2004).

Un oscurecimiento del combustible supone un incremento en el valor del color y eso se puede asociar a oxidaciones experimentadas por el combustible, es decir que de algún modo está relacionado con la estabilidad del mismo (Bhan et al, 1988).

Por lo tanto se puede considerar el color como un parámetro cuya alteración sea indicativa del posible deterioro de la calidad del combustible.

Las especificaciones actuales establecen para el color del gasóleo de automoción un valor máximo de 2, de acuerdo a la escala ASTM D1500 (ISO 2049; UNE 51- 104).

Para el gasóleo destinado a calefacción, se especifica únicamente que tendrá color azul. Dicha coloración viene regulada, por las OM PRE / 1724 / 2002; OM PRE / 3493 / 2004, donde se establecen los aditivos fiscales empleados (colorantes y trazadores) en su fabricación.

I.3.3.1.3. Fluidez.

La fluidez es una de las propiedades más importantes de los combustibles líquidos, en lo que se refiere a su almacenamiento, trasiego y utilización (Wauquier, 2004); es inversa de la viscosidad.

La magnitud física que mide la resistencia interna de un fluido a desplazarse cuando se le aplica una fuerza exterior (por ejemplo la presión ejercida por una bomba) se llama viscosidad (Demirbas, 2008). Se define la viscosidad absoluta o dinámica (μ) como la relación entre el esfuerzo de cizallamiento entre dos capas de un fluido y el gradiente de velocidad de dichas capas.

$$\mu = \frac{\tau}{dv/dy}$$

Su unidad en el S.I. es el Pascal por segundo (Pa .s), aunque, dado el pequeño valor numérico de esta magnitud generalmente se utiliza un submúltiplo de la misma: el miliPascal por segundo (mPa .s), también llamado centipoise (cP).

Siendo un poise la fuerza de una dina que desplaza una superficie plana de 1 cm² a la velocidad de 1 cm.s⁻¹ respecto de otra superficie plana de 1 cm² situada a 1cm de la primera

$$1 \text{ Po} = \frac{\text{dina.cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cm} / \text{s}}$$

Como la viscosidad del agua a 20°C es 1cPo, la viscosidad en centipoises es también una indicación de la viscosidad relativa de un fluido respecto al agua.

La relación entre la viscosidad absoluta y la densidad, medidas ambas a la misma temperatura, se conoce como viscosidad cinemática.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Sus unidades en el S.I. son m² · s⁻¹. Al cm² · s⁻¹ se le denomina Stoke, siendo más utilizado un submúltiplo del mismo, el mm² · s⁻¹ o centistoke (cSt), dado el pequeño valor numérico de esta magnitud.

Es un parámetro de notable importancia tanto para el bombeo como para la inyección del combustible (Carreras et al, 1995). La viscosidad está estrechamente ligada con el peso molecular y la estructura química de los compuestos presentes, a mayor proporción de fracciones ligeras menor viscosidad (Marvan y Kolesnikov, 2007). Depende además de la temperatura, así a menor T^a la viscosidad de los líquidos aumenta. También es función de la presión, pero para líquidos de peso molecular elevado escasamente compresibles esta dependencia no es significativa.

Dado que la viscosidad del combustible afecta a la presión de la gota a través del sistema de inyección y al grado de atomización del combustible en la inyección, su valor debe estar comprendido entre unos límites bien definidos a 40 ° C, temperatura que se ha considerado representativa de la que soporta una bomba de inyección en su funcionamiento (Guibet, 2004).

Por ello para la viscosidad cinemática, a 40°C, del gasóleo de automoción (Gasóleo A) se fijan unos límites de entre 2,00 y 4,5 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$, y para el gasóleo de calefacción (Gasóleo C) se establece para ese parámetro un valor máximo de 7,00 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$; valores que no se han modificado desde el 24 de diciembre del 2003 (RD 1700/ 2003; RD 61/ 2006).

Para evaluar este parámetro se pueden emplear viscosímetros capilares de vidrio, de acuerdo con lo establecido en UNE-EN ISO 3104, como los que se muestran en el esquema de la figura 43.

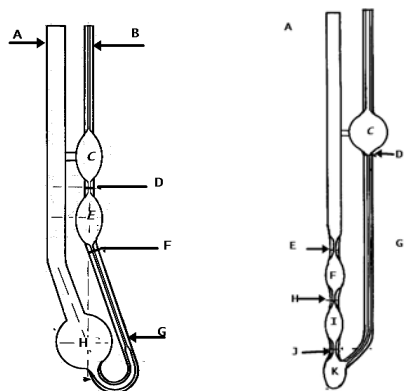


Figura 43. Esquema de viscosímetros Cannon-Fenske de flujo normal (izq) y flujo invertido (drch).

Un carburante demasiado viscoso aumentará las pérdidas de carga en bomba e inyectores, y eso tenderá a reducir la presión de inyección, lo que provocará defectos en la pulverización con formación de grandes gotas y alta penetración del chorro pulverizado en la cámara de combustión, lo que conlleva inyección en corriente en lugar de niebla, lo que conduce a una combustión pobre con pérdida de potencia y economía. Mientras que un carburante poco viscoso propiciará una pulverización demasiado suave para una buena penetración en la cámara de combustión, lo que conduce a problemas en la combustión con disminución de potencia y economía. Además si la viscosidad es excesivamente baja podría provocar el gripado de la bomba de inyección por pérdida de lubricación.

I.3.3.2. Comportamiento ante el calor.

El combustible debe ofrecer seguridad a la hora de su distribución y almacenamiento, debe ser fácilmente bombeable, susceptible de vaporizar en unas determinadas condiciones, y de entrar espontáneamente en combustión con el menor retardo posible.

Entre todas las propiedades del combustible las más relevantes relacionadas con el calor son:

I.3.3.2.1. Punto de inflamación.

El punto de inflamación de un combustible líquido indica la temperatura más baja de la muestra, corregida a presión barométrica de 101,3 kpa, a la cual la aplicación de una llama provoca la inflamación de los vapores emitidos por la muestra con propagación de la llama sobre toda la superficie del líquido, en las condiciones de ensayo especificadas (UNE-EN ISO 2719; ASTM D 93; figura 44).

Es decir: la mínima temperatura a la que los vapores producidos en el calentamiento, controlado, de un combustible líquido, mezclados con el oxígeno del aire, se inflaman al ponerlos en contacto con una llama piloto, de forma y tamaño especificado.

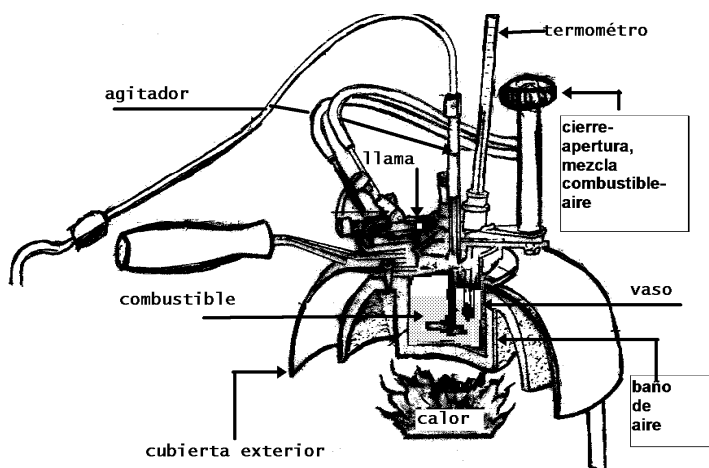


Figura 44. Esquema del montaje para la determinación del Punto de Inflamación mínimo Pensky- Martens (UNE-EN ISO 2719; ASTM D 93).

Mide la respuesta de la muestra al calor y a la llama bajo condiciones controladas. Sirve, por tanto, para evaluar el riesgo de inflamabilidad de una sustancia y, en la actualidad, es uno de los parámetros que se contemplan en la información recogida en la ficha de seguridad de los combustibles.

En una serie de hidrocarburos dada, la temperatura de ignición disminuye a medida que aumenta el peso molecular, o lo que es lo mismo el número de átomos de carbono por molécula (Gruse y Stevens, 1964).

Este parámetro no sólo da información sobre seguridad en la manipulación y almacenamiento del combustible, sino que además una clara disminución del mismo, puede proporcionar información acerca de su posible contaminación con otro producto más ligero. En este último caso el funcionamiento del motor será ruidoso y áspero (Muoni et al, 2007).

Las especificaciones recogidas en el R.D. 1700/2003 (y en el RD 61/ 2006), marcan como límite del punto de inflamación para gasóleo de automoción un valor “mínimo de 55°C”, y para el Gasóleo de calefacción (clase C) de 60°C.

I.3.3.2.2. Curva de destilación.

La volatilidad de un gasóleo mide la tendencia que tiene éste a pasar a fase de vapor en condiciones prescritas, es decir su capacidad de evaporación, afectando al arranque y a la producción de inquemados en los humos de combustión. Debe de encontrarse dentro de un rango adecuado para que la vaporización del gasóleo sea la correcta y su comportamiento en el motor sea el adecuado, de modo que se cumplirá lo siguiente:

- A mayor volatilidad, mayor capacidad de vaporización
- A T^a ambiente más alta (por condiciones climáticas o estacionales), debe de emplearse un gasóleo de menor volatilidad.
- A menor volatilidad, se producirá mayor porcentaje de residuos de destilación, mayor ensuciamiento por depósitos carbonosos.
- Puede considerarse que la principal característica de los gasóleos cuyos límites se deben controlar para mantener los requisitos relativos a su volatilidad en los valores adecuados según se establece en la especificación EN 590 es: ➤ La curva de destilación ASTM

La curva de destilación (ASTM D 86; UNE-EN ISO 3405) de los gasóleos (figura 45) recoge los valores de temperatura frente al % (v/v) de destilado recogido, y se asocia con el funcionamiento global del motor: arranque, suavidad en la marcha, depósitos, consumos, etc. Referidos todos los datos obtenidos a la presión barométrica de 101,3 kPa.

Las características de destilación (volatilidad) tienen gran influencia en la seguridad y en las prestaciones. El rango de destilación facilita información sobre la composición (componentes de volatilidad baja, media y alta presentes en el combustible) y sobre el comportamiento del combustible durante su almacenamiento y durante su utilización.

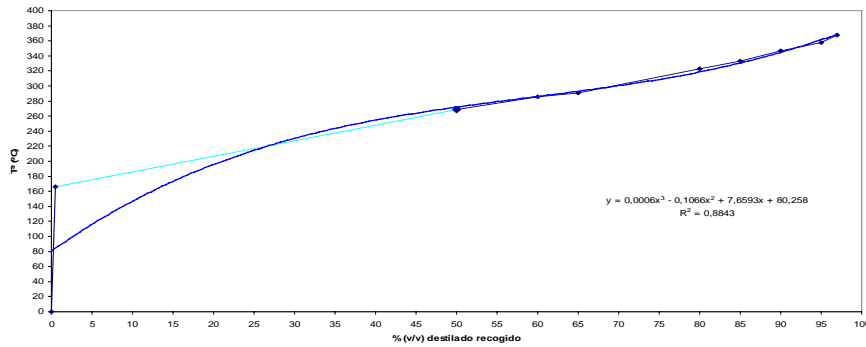


Figura 45. Curva de destilación ASTM de un gasóleo de calefacción.

Los valores de interés que pueden obtenerse de la determinación de la curva de destilación de un gasóleo (figura 45) son el:

- *Punto inicial*: temperatura correspondiente a la primera gota de condensado cuando cae por el extremo inferior del tubo de condensación.
- *Punto de descomposición*: temperatura que coincide con los primeros signos de descomposición térmica (producción de humos) en el fondo del matraz.
- *Punto seco*: temperatura correspondiente al momento en que se evapora la última gota del líquido en el fondo del matraz.
- *Punto final*: máxima temperatura alcanzada en el termómetro durante el ensayo.
- *Porcentaje recuperado*: volumen de condensado recogido (%v/v) en la probeta en un cualquier punto de la destilación. Se corresponde con una lectura simultánea de la temperatura.
- *Porcentaje residuo*: volumen de residuo en el fondo del matraz (%v/v); una vez alcanzada la temperatura final de destilación y finalizado el ensayo.
- *Porcentaje recuperación total*: porcentaje (v/v) recuperado más porcentaje de residuo.
- *Porcentaje de pérdidas*: diferencia entre 100 y el porcentaje de recuperación total (v/v).

Todas las temperaturas mencionadas, y de acuerdo a lo establecido en las normas citadas anteriormente, se refieren a la lectura del termómetro correspondiente a la temperatura del vapor saturado indicada por el sensor y medida en el cuello del matraz por debajo del tubo de salida de los vapores, en las condiciones definidas en el ensayo y corregidas a la presión barométrica de 101,3 kPa antes de anotarlas (figura 46).

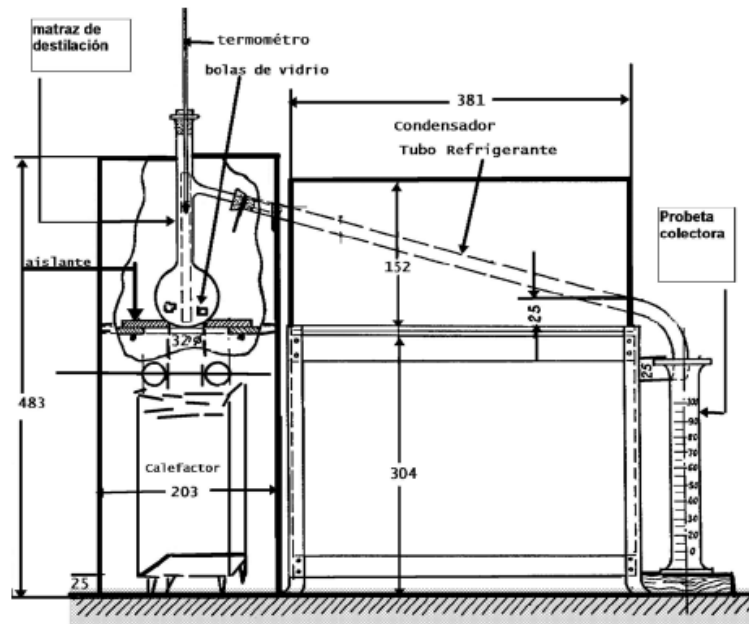


Figura 46. Equipo manual para determinación de la curva de destilación ASTM D 86.

Los puntos inicial y final de destilación, en los gasóleos, no son objeto de especificación, pero por lo general se sitúan entre 160-180°C y 350-385°C, en la actualidad. Esos valores han ido variando a lo largo del tiempo a medida que las fracciones gasóleo base destinadas a la formulación del combustible para motores diesel se han ido adaptando a la evolución de las especificaciones establecidas para ellos y a la evolución de los procesos de refino.

Un punto inicial de destilación muy bajo supondría una posible contaminación del combustible por productos más ligeros o una mala destilación industrial. Mientras que una temperatura final de ebullición elevada puede asociarse a la dificultad de combustión del combustible o a la posibilidad de arrastre del aceite

lubricante del cárter del motor, lo que provocaría, a su vez, una pérdida de lubricación en el mismo.

Un alto porcentaje de residuos está ligado a la presencia de las llamadas colas de destilación, que son aquellos componentes de más alto punto de ebullición (mayor peso molecular) y que no son capaces de pasar a fase de vapor en las condiciones de operación de destilación establecidas, por lo que en el matraz de destilación sufrirán un proceso de descomposición (craqueo térmico) análogo a lo que ocurre en el motor. Esto, pues está relacionado con la deposición de residuos carbonosos en el motor y el ensuciamiento de ciertas partes del mismo.

La necesidad de inyección del combustible a alta presión (sistemas actuales como el Common Rail: sistema de inyección por un conducto común que traslada el combustible a una presión elevada con el fin de mejorar el rendimiento y reducir el consumo) impone unas características de volatilidad muy precisas.

Las especificaciones españolas y europeas fijan criterios de volatilidad máxima y mínima. Así los gasóleos destinados a automoción (clase A) y a calefacción (clase C) debe presentar unas temperaturas a las que se recogen ciertos porcentajes de destilado (R.D. 1700-2003; RD 61/ 2006) limitadas como se expresa en la tabla 13.

Tabla 13. *Límites de destilación de gasóleos de automoción y calefacción (RD 1700/2003, RD 61/ 2006).*

% (v/v) de destilado	Recogido a (°C)	
	Gasóleo A	Gasóleo C
65	mín. 250	mín. 250
80		máx. 390
85	máx. 350	
95	máx. 360	anotar

I.3.3.3. Comportamiento ante el frío.

Las características del comportamiento del gasóleo a bajas temperaturas condicionan más su formulación que su comportamiento en relación con la combustión (Wauquier, 2004), siendo en la actualidad uno de los parámetros críticos de producción e incluso de diferenciación entre marcas. Son tres las características de los gasóleos que permiten calificar su comportamiento ante el frío; se describen en la tabla 14.

Tabla 14. Ensayos típicos para evaluar el comportamiento ante el frío de un gasóleo.

Determinación de Punto de	Norma		Fenómeno observable	Significado funcional
	España/Europa	USA (ASTM)		
Enturbiamiento	UNE-EN 23 015	D 2500	Comienzo de la precipitación de las parafinas	El GO adquiere turbidez pero su funcionamiento es correcto
Congelación	UNE 21 320	D 97	Las parafinas precipitadas son suficientes para formar un gel que atrapa el líquido	Mal flujo del GO. El motor no funciona bien o se para.
Obstrucción del filtro en frío	UNE- EN 116 IP 309	D 4539 (LTFT) D 6371 (CFPP)	El flujo del GO a través del filtro típico comienza a ser demasiado lento.	T ^a mín. para un funcionamiento del motor adecuado

La fluidez a baja temperatura del gasóleo depende en primer lugar de la solubilidad de las parafinas que contenga, y como factores secundarios se pueden considerar la viscosidad y la presencia de otros componentes que tiendan a precipitar.

La solubilidad depende de la capacidad solvente de la matriz empleada en la fabricación del gasóleo, de las características de las n-parafinas, de su concentración y de la temperatura. La variación con la temperatura puede ajustarse de acuerdo con la ecuación 7.

$$R \cdot T \cdot \ln X = - \Delta H + T \cdot \Delta S \quad (\text{ecc. 7})$$

Siendo: R = constante de los gases ideales.

T = temperatura (K).

X = concentración de n- parafinas (fracción molar) en la disolución.

H = entalpía de la disolución.

S = entropía de la disolución.

La longitud de las cadenas de las n-parafinas es un valor crítico; su temperatura de congelación (fusión) aumenta a medida que lo hace el número de átomos de C que posee la cadena (en una C10 es de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que en una C18 es de $+28\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las de más de 20 átomos de carbono son las que más influyen encontrándose, por ejemplo, que un incremento del 1 % de las n-parafinas de 22 a 35 átomos de carbono (C22- C35) puede suponer que la turbidez del gasóleo comience a $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en lugar de a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, es decir que aparezca a una temperatura unos $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mayor. (Wauquier, 2004)

La presencia de hidrocarburos parafínicos en el gasóleo conduce, pues, a la cristalización de éstas a temperaturas relativamente altas, con el consiguiente problema de obstrucción de filtros, dado que el gasóleo debe atravesar un filtro de malla muy fina situado a la entrada de la bomba de inyección. La bomba de inyección es un elemento de gran precisión mecánica, con objeto de que a ella no lleguen impurezas o partículas que puedan afectar a su normal funcionamiento su alimentación va provista de filtros.

Es por ello que la composición del gasóleo desde el punto de vista del comportamiento en frío es crítica, ya que pequeños cristales, originados por la cristalización de los componentes de punto de congelación más elevados, pudieran obturar los filtros del circuito de alimentación y obstaculizar el flujo de combustible a su través, lo que puede suponer una inmovilización total del vehículo.

Todo ello pone de manifiesto la necesidad de controlar de modo muy estricto el comportamiento frente al frío de los gasóleos, incluso aunque se disponga de ciertos dispositivos, como es el caso de vehículos de reciente construcción, que disminuyan el riesgo de incidentes en servicio.

Aunque el comportamiento a baja temperatura de un destilado medio puede clasificarse según ciertos parámetros obtenidos al efectuar su curva de destilación (ASTM D 86; UNE- EN ISO 3405), la evaluación de las características relacionadas con el control de dicho comportamiento, recogidas en el RD 1700/2003 para los gasóleos destinados a automoción (clase A) se realiza a través de la determinación

del punto de obstrucción del filtro en frío y, para el destinado a calefacción (clase C) con el punto de enturbiamiento y el punto de obstrucción del filtro en frío.

Los medios de que dispone el refinador para mejorar el comportamiento ante el frío del gasóleo son, o bien actuar sobre los límites de temperaturas de los cortes de destilación base queroseno o gasóleo, o sobre sus componentes (Wauquier, 2004).

En el primer caso, se rebaja la temperatura final o inicial del corte de gasóleo por lo que se consigue disminuir la presencia de compuestos más pesados (n-parafinas de punto de congelación más alto) o incorporar a la fracción gasóleo algunos de los compuestos más pesados del corte de queroseno.

En el segundo caso es muy importante la procedencia del crudo o crudos de partida, ya que lo que se intenta es elegir fracciones más nafténicas y aromáticas que parafínicas.

Por último, se pueden incorporar aditivos llamados fluidificantes (Coley, 1989), controlados rigurosamente, que favorezcan la dispersión de los cristales de parafina e impidan la formación de retículas de gran tamaño, responsables de la obturación de los poros de los filtros (Orden PRE/1724/2002, modificada por PRE/3493/2004). Generalmente los mejoradores de flujo clásicos, polímeros de etileno y acetato de vinilo, actúan sobre el punto de congelación o la TFB (LTF), pero no modifican prácticamente el punto de enturbiamiento.

Las reducciones de TFL y punto de congelación pueden alcanzar fácilmente de 6 a 12 °C para dosis de 200 a 600 ppm (m/m), suponiendo un coste de tratamiento de algunos céntimos por litro de gasóleo. En la práctica, un gasóleo que contenga aditivo fluidificante se reconocerá por la gran diferencia existente entre el punto de enturbiamiento y el de TLF (Wauquier, 2004).

I.3.3.3.1. Punto de enturbiamiento

También llamado punto de niebla, es la T^a a la cual los primeros cristales de parafina comienzan a separarse del resto de la disolución, y a afectar a la

transparencia del producto, cuando se enfría el combustible bajo condiciones especificadas (ASTM D 2500; UNE-EN 23015). (Figura 47)

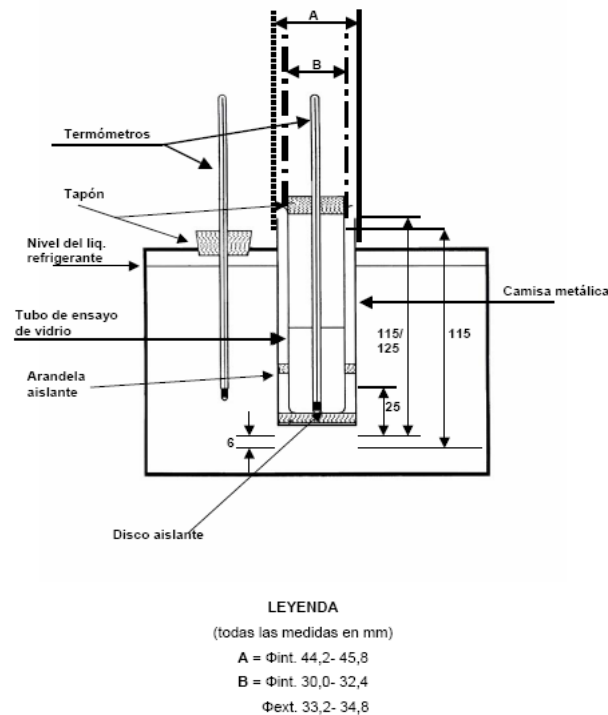


Figura 47. Esquema del montaje para la determinación del punto de enturbiamiento de un gasóleo (UNE- EN 23015).

El punto de niebla puede determinarse de forma mucho más precisa por medio de técnicas de calorimetría diferencial ya que la formación de cristales es un fenómeno endotérmico.

Dada la dificultad que se tiene para obtener un punto de niebla bajo, el refinador en la formulación de un gasóleo de calefacción (clase C) puede emplear un aditivo mejorador del flujo específico para ajustar el valor de este parámetro (Orden PRE/1724/2002, modificada por PRE/3493/2004). Para conseguirlo se utilizan polímeros que incorporan, a la vez, grupos químicos parecidos a las parafinas a fin de que se asocien con ellas, y grupos funcionales solubilizantes para mantener las asociaciones en disolución. Se consiguen con ellos rebajas en el punto de enturbiamiento del orden de 2 a 4 °C para dosis comprendidas entre 250 y 1 000 ppm (m/m) ((Damin et al, 1986; Coley, 1989; Wauquier, 2004).

Tanto en el RD 1700/ 2003, como, en el RD 61/ 2006, no aparecen límites para el valor de este parámetro en las especificaciones del gasóleo de automoción (clase A). En el caso del gasóleo destinado a calefacción (clase C) se establece que su punto de enturbiamiento debe de presentar un valor máximo de 4°C, tanto para las condiciones de *verano* como para las de *invierno*.

I.3.3.3.2. Punto de obstrucción de filtro en frío.

Si se sigue enfriando el combustible, al bajar la temperatura ambiente a que éste se encuentra sometido, llega un momento en que la cantidad de cristales de parafina formados es suficiente para que el flujo del combustible a través de un filtro metálico de tamaño de poro especificado, se obstaculice de tal modo que el flujo de combustible a través de él no sea el adecuado para garantizar un correcto funcionamiento del motor.

Se define pues un parámetro denominado *Punto de obstrucción del filtro en frío (POFF)* como: La Tª más alta a la cual deja de fluir correctamente por un equipo estándar de filtración en un tiempo determinado un volumen dado de combustible, después de haberlo enfriado en condiciones normalizadas, (Fernández Feal, 2006).

En Francia se denomina Temperatura Límite de Filtrabilidad (TLF) y se determina de acuerdo a o especificado en la norma NF M 07-042 (equivalente a la EN 116).

El método europeo normalizado para su determinación (UNE-EN 116) (figura 48) no reproduce fielmente las condiciones reales de un motor, por lo que la eficacia del POFF para predecir la temperatura mínima de operatividad del gasóleo es muy discutida, ya que el ensayo presenta algunas diferencias notables respecto al funcionamiento real del combustible en el motor, como son:

- Rápido enfriamiento: los cristales se forman en menos tiempo que en la realidad, por consiguiente son más pequeños y menos problemáticos.

- Flujo del gasóleo a través del filtro en ambas direcciones (aspiración y retorno): provoca limpieza sucesiva del filtro; por ello las condiciones en las que se realiza el ensayo son menos severas que las reales.
- NO influencia de los más pesados (parafinas): al depositarse en el fondo del vaso y no sobre el filtro.

Por todo ello las condiciones experimentales durante la determinación de la TFL o el POFF no se corresponden con las observadas en el vehículo, las diferencias más importantes se presentan en la luz de malla del filtro (la del empleado en el ensayo es mucho mayor), la contrapresión y la velocidad de enfriamiento.

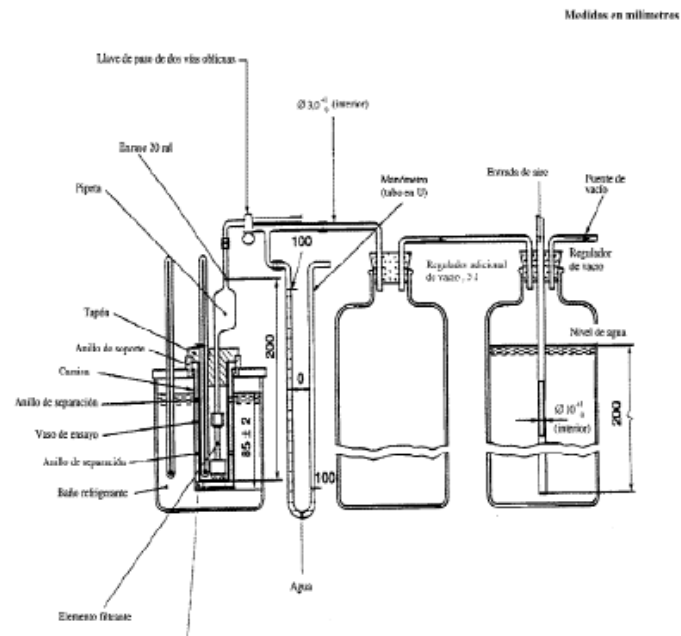


Figura 48. Esquema del montaje para la determinación del POFF de un gasóleo de automoción (UNE-EN 116).

En la actualidad se están investigando procedimientos más representativos del comportamiento real del gasóleo en servicio y mejores correlaciones con la llamada *temperatura de operatividad* (umbral a partir del cual aparecen problemas) (Wauquier, 2004). Pero de momento, esos métodos en desarrollo presentan tiempos de ensayo muy elevados.

El CEN (Comité Europeo de Normalización) está analizando dos nuevos métodos para la determinación del POFF. Uno propuesto por Exxon Chemicals denominado SFPP (David et al, 1993) y otro, el llamado AGELFI, preconizado por AGIP, Elf y Fina (Hamon y Damin, 1993).

En la tabla 15 se comparan tres métodos de ensayo utilizados para evaluar las características de filtrabilidad del gasóleo a baja temperatura:

Tabla 15. Comparación entre métodos de filtrabilidad a baja temperatura (Repsol, ISE., 2003)

Característica	POFF (CFPP)	SFPP	LTFT
Velocidad de enfriamiento, °C/ h	40	6	1
Malla del filtro, micras	45	25	17
Vacío, kPa	2	25	20
Flujo inverso en filtro	2	0- 15 *	20
Precipitación parafinas	SI	N O	NO
	Fondo vaso	En filtro	Fondo vaso
(*) El vacío en el SFPP es progresivo, simulando el comportamiento real			

El procedimiento de ensayo denominado “*Low Temperature Filterability Test*” (LTFT; ASTM-D-4539) se utiliza en USA en lugar del POFF; en Europa existe un método alternativo al POFF (EN 116) denominado “*Simulated Filter Plugging Point*” (SFPP). Brown y Chandler (1993) han llegado a la conclusión de que aunque el LTFT representa mejor la realidad el SFPP es el ensayo de laboratorio más adecuado.

Para controlar la temperatura de filtrabilidad de los gasóleos se pueden emplear en su formulación aditivos mejoradores del flujo (Coley, 1989; Wauquier, 2004). Los más usuales son los copolímeros de olefinas y de ésteres de vinilo (etileno y acetato de vinilo, por ejemplo), olefinas y fumaratos de alquilo o copolímeros de alfa olefinas. El mecanismo de acción de estos polímeros se basa en el hecho de que cristalizan inmediatamente antes que las parafinas del medio; tienen, pues, un efecto sobre la germinación. Estas formulaciones permiten también controlar el crecimiento y la morfología cristalina adsorbiéndose sobre una de las caras del cristal. Los

cristales de parafinas, así modificados, son más pequeños y pueden atravesar los poros del filtro (Coley, 1989).

Los aditivos activos sobre el punto de obstrucción del filtro en frío también modifican el tamaño de los cristales formados y disminuyen la fuerza de cohesión entre los mismos, consiguiendo un POFF más bajo. Son también copolímeros con parte de ésteres de vinilo, acrilatos de alquilo o fumaratos de alquilo. Además, estas formulaciones, al contener tensoactivos tales como amidas o sales de ácidos grasos y de dialquilamidas de cadenas largas, tiene a su vez un efecto, sobre la temperatura de filtración y el punto de obstrucción.

Los límites máximos para el POFF establecidos en las especificaciones para los gasóleos recogidas en el RD 1700/2003, se fijan para el gasóleo destinado a automoción (clase A) en un límite máximo de -10°C en invierno (1 de Oct.- 31 Marzo) y de 0°C en verano (1 Abril-30 Septiembre). Para el gasóleo C esos límites se establecen en -6 °C en ambos períodos de tiempo.

En el RD 61/ 2006 se han mantenido los mismo valores límites para ese parámetro.

I.3.3.4. Influencia del contenido en agua.

En un gasóleo el agua se puede encontrar disuelta y/o formando gotas dispersas en el combustible (agua libre). En el primer caso el agua está muy mezclada con el combustible, pero la solubilidad es muy baja (unos pocos ppm), y depende de la temperatura y de la naturaleza del gasóleo. Así la solubilidad es mayor cuanto más alta sea la temperatura, y es mayor en presencia de hidrocarburos nafténicos que de parafínicos. En el caso de agua emulsionada (pequeñas gotas dispersas en el gasóleo) la cantidad de agua en el combustible también depende de la naturaleza del gasóleo, pero depende sobre todo de la presencia de ciertos aditivos. Así los aditivos detergentes tienden a incrementar la capacidad emulsionante de agua en los gasóleos. A diferencia del agua disuelta, la cantidad de agua emulsionada en un gasóleo puede llegar a ser un porcentaje importante. El contenido de agua libre en

un gasóleo depende del tiempo en contacto con el combustible, de la temperatura y de la presión.

La presencia de agua intensifica la tendencia corrosiva del combustible además de originar espuma cuando el combustible se calienta (Javes et al, 1963).

I.3.3.4.1. Agua libre.

El agua disuelta en un gasóleo no representa problemas pero debe eliminarse el agua libre presente en el mismo para evitar problemas tales como, oxidación de bomba e inyectores, proliferación de microorganismos, y formación de cristales de hielo a baja temperatura.

La presencia de las pequeñas gotitas de agua, que son arrastradas con el combustible, afecta al sistema de combustible (almacenamiento y alimentación), al motor y a la calidad del propio combustible (figura 49).



Figura 49. *Agua libre presente en un gasóleo.*

A las partes metálicas del motor con las que pueda entrar en contacto provocando corrosiones, y originando partículas de desgaste. Al combustible porque en la interfase combustible- agua favorecerá el crecimiento de microorganismos. Éstos en su crecimiento degradan el combustible, al alimentarse de él, y los productos excretados por ellos atacan a los elementos metálicos (corrosión microbiana), originando más partículas. Esas partículas producidas, en su conjunto, pueden obturar los filtros instalados en los sistemas de alimentación dificultando el flujo de combustible y también producir abrasiones en las partes metálicas del motor o del sistema de combustible.

La presencia de gotitas de agua apreciables a simple vista afecta, también, a otra característica de la calidad del gasóleo: Transparencia y brillo (ASTM D 4176) (figura 48).

El contenido máximo permitido de agua en gasóleo de automoción (clase A) es de 200 mg . kg⁻¹, determinándose su contenido según norma EN ISO 12937 (R.D. 1700/2003; RD 61/ 2006).

I.3.3.4.2. Agua y sedimentos.

El contenido de agua y sedimentos de un gasóleo es el resultado de las prácticas de almacenaje y manipulación del producto desde su producción hasta su utilización.

La contaminación por agua puede aparecer como resultado de la aspiración de aire húmedo dentro de las instalaciones de almacenamiento (cuando la temperatura desciende se produce la condensación de humedad). El agua puede contribuir al bloqueo de filtros y causar corrosión en los componentes del sistema de inyección .

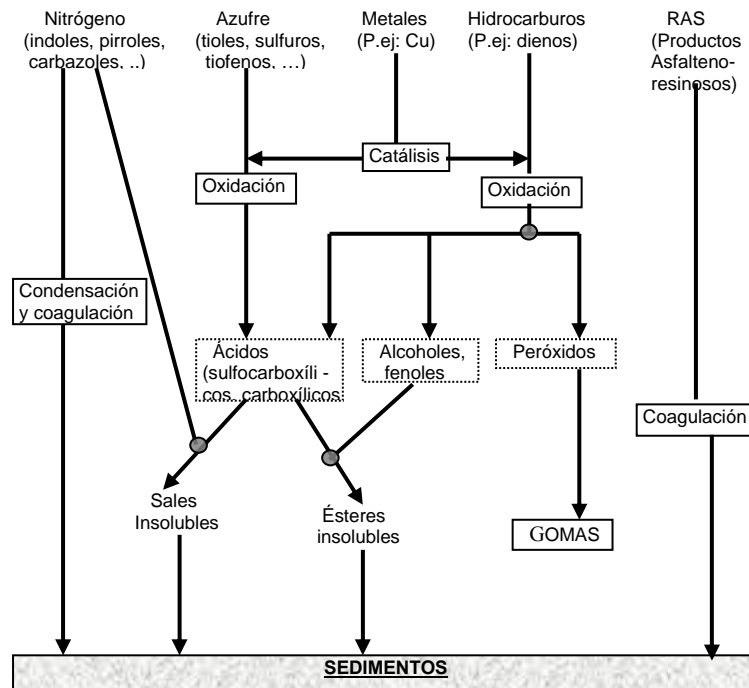


Figura. 50. Esquema de formación de sedimentos (Delgado, J.; En: ISE, 2003).

La formación de sedimentos y gomas en los combustibles sigue dos procesos paralelos (figura 50) que se afectan mutuamente: la oxidación de productos y la condensación en insolubles.

En las fracciones ligeras es habitual mejorar la estabilidad inhibiendo la oxidación de hidrocarburos, pero en los destilados medios este método no es eficaz por lo que se usan dispersantes. Ello es debido al mayor contenido de heteroátomos y aromáticos condensados que éstos presentan, lo que les confiere una gran inestabilidad, más compleja que la mera oxidación de hidrocarburos.

A la aparición de sedimentos descrita se suman los materiales carbonosos, metales, u otras materias inorgánicas, herrumbre o suciedad presentes en tanques y tuberías, suciedad por malas prácticas de manipulación, inestabilidad y degradación del combustible por contacto con el aire, luz, etc..., que comunican al combustible el aspecto que se aprecia en la figura 51.

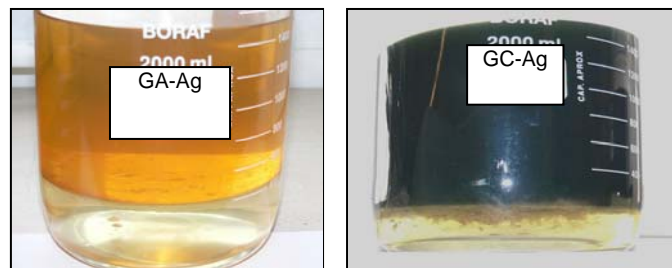


Figura 51. Deterioro de gasóleos clases A y C por contacto con agua.

Mientras que para el gasóleo de automoción (clase A) no se establece límite para el contenido permitido de agua y sedimentos (ASTM D2709; UNE 51 083), para el gasóleo destinado a su empleo como combustible para sistemas de ACS, el máximo permitido para ese mismo parámetro es de 0,1 % v/v (RD 1700/ 2003 y RD 61/ 2006).

En la figura 52 se muestran los tubos de centrifuga empleados en la determinación del contenido de agua y sedimentos (ASTM D2709; UNE 51 083).



Figura 52. *Contenido de agua y sedimentos (% v/v) en gasóleos.*

I.3.3.4.3. Contaminación microbiológica.

Son tres las vías básicas por las que un contaminante puede ser introducido en el sistema de combustible, que son: el aire, el agua y el propio combustible (Chesneau y Dorris, 1988).

☞ **Aire:** entra en el sistema a través de las tuberías de venteo. Puede ser limpio o filtrado, pero aún así estar contaminado con polvo, esporas microbiológicas, bacterias...

El aire en el sistema de combustible, generalmente, desplaza el volumen de combustible consumido. En la práctica se emplean filtros para evitar que el aire que entra por los sistemas de venteo en los tanques de almacenamiento, y que puede contener residuos y humedad, ponga en contacto éstos contaminantes con el combustible almacenado y el sistema de almacenamiento.

El mismo aire puede ser considerado un contaminante ya que el oxígeno que contiene puede incrementar la oxidación del combustible; lo que es especialmente importante para la estabilidad del mismo.

☞ **Agua:** es la segunda fuente de contaminación en importancia. Es el contaminante más fácilmente identificable y uno de los más destructivos. El agua libre en el sistema de combustible puede iniciar la corrosión y la degradación del combustible, y la presencia de agua puede actuar de fertilizante para el crecimiento de los contaminantes microbiológicos. Si bien el agua es uno de los contaminantes que se puede controlar más fácilmente, en muchos sistemas puede ser que un mal diseño de los tanques haga imposible extraerla completamente de ellos. Por otra parte, en sistemas que carecen de equipos de filtración positivos puede ocurrir que el agua pase aguas abajo.

El agua puede entrar al sistema de combustible por condensación a partir del aire contenido en el tanque, por malos diseños de venteos y sellos de la instalación, o cualquier otro tipo de fallo. También hay que considerar que el agua se usa con frecuencia para limpieza y lastrado de tanques.

Los contaminantes que pueden ser introducidos con el agua son: suciedad, herrumbre y microorganismos.

☞ **Combustible:** es la tercera fuente de importancia del sistema de contaminación del combustible. El combustible durante su almacenamiento puede degradarse originando productos insolubles. Estos productos pueden obturar filtros, ensuciar inyectores, formar depósitos en el sistema de combustión, y promover la corrosión. La estabilidad del combustible es una medida de la resistencia al cambio químico. Depende de varios factores, entre los que se incluyen los crudos de origen, los procesos de refinería, los componentes base, las mezclas base, y las condiciones de almacenamiento.

Como ocurre con el aire y el agua, el combustible puede contener en su composición o recoger, los contaminantes, durante el trasiego; por ejemplo, al enfriar el combustible, el agua puede condensar y formar gotas de agua libre. Cuando no se realiza un buen mantenimiento del sistema de combustible, como el caso de zonas de llenado a través de bocas de hombre, etc., en las que es fácil que suciedad, residuos, agua, y bacterias pueden entrar y acumularse en las cisternas, líneas de llenado, áreas de llenado y tanques de almacenamiento (figura 53).



Figura 53. Posibles vías de entrada de contaminantes al sistema de combustible.

La contaminación de combustibles por microorganismos es un fenómeno bien conocido, y pequeñas cantidades de éstos pueden vivir en el combustible sin provocar grandes problemas.

El problema surge cuando se dan las condiciones idóneas para que estos organismos puedan proliferar sin control. Estas condiciones fundamentalmente son presencia de agua, nutrientes y una temperatura adecuada. La presencia de agua es el principal requisito para la proliferación microbiana. Hill y Hill, en 1993 establecen que se necesita al menos un 1% de agua para un crecimiento sustancial, pues los microorganismos aunque se alimentan de hidrocarburos y componentes de los aditivos químicos presentes en el combustible, necesitan la fase acuosa para su reproducción. La temperatura es otro factor vital, así por debajo de 5°C y por encima de 70°C se presentan unas condiciones adversas para su proliferación. De lo anterior se deduce que a temperatura adecuada las interfases agua/combustible son zonas ideales para el desarrollo de microorganismos (figura 54).



Figura 54. Contaminación microbiana en tanques de almacenamiento de combustible (Stuart, 1995).

Esta proliferación de microorganismos da lugar a problemas de colmatación de filtros (figura 55), y los productos de su metabolismo pueden ser corrosivos para los equipos. El combustible diesel es el que sufre más problemas de contaminación por microorganismos (Stuart, 1995; Gaylarde, et al., 1999).



- a) contaminación severa- muy colmatado.
- b) contaminación ligera- poco colmatado.
- c) aspecto inicial del filtro.

Figura 55. Colmatación de filtros por contaminación microbiana (Stuart, 1995)

Los microorganismos contaminantes de combustibles se agrupan en cuatro tipos básicos: *bacterias* (Pseudomonas, Flavobacterium, etc), *levaduras* (Cándidas, Saccharomyces, etc), *hongos* (Cladosporium resinae, Aspergillus, etc), y *bacterias sulforeductoras (SRB)* (Desulfovibrio, etc).

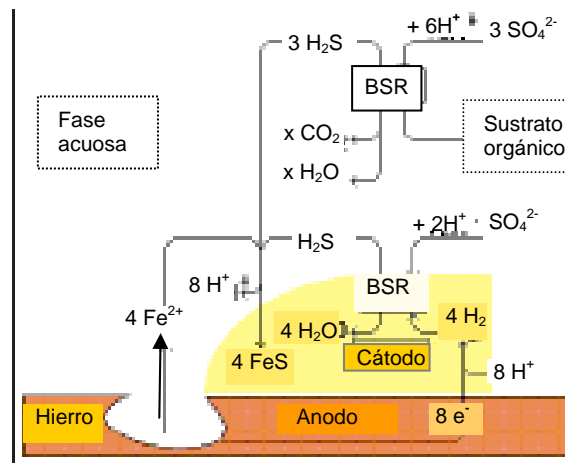
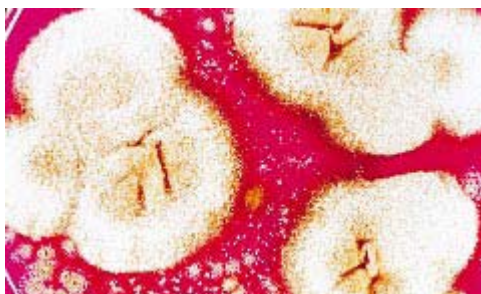


Figura 56. Esquema del mecanismo de corrosión microbiana de un acero por acción de las bacterias BSR (Stuart, 1995).

Las BSR son un grupo especial de bacterias anaerobias, que necesitan de la actividad previa de otros microorganismos para su desarrollo. Así la presencia de ciertos hongos crea las condiciones ideales para el crecimiento de las SRB. Durante su metabolismo generan sulfuro de hidrógeno por reducción de compuestos de azufre, que está relacionado con muchos procesos de corrosión. El mecanismo mediante el que transcurre la corrosión anaeróbica a que pueden dar lugar las BSR se muestra en la figura 56.

Los hongos, especialmente el “Cladosporium Resinae”, pueden formar “matas” en la interfase agua/combustible, que pueden colmatar filtros e indicadores de nivel de combustible rápidamente, además de aumentar el contenido de agua emulsionada en el combustible debido a su metabolismo. (Stuart, 1995).

Aunque los microorganismos pueden entrar en el combustible y sobrevivir allí cierto tiempo, su reproducción tiene lugar en la fase acuosa. Pequeñas cantidades de agua son suficientes, y se forma más agua por medio de la descomposición de los hidrocarburos debido a su metabolismo. No todos presentan el mismo comportamiento, así por ejemplo las bacterias tipo Pseudomonas, se desarrollan bien en combustible con agua libre, pero en combustible de turborreactores seco después de tres horas desde la incubación sobrevive menos del 0,01% de la concentración inicial; en cambio las esporas del hongo Cladosporium Resinae sobreviven después de 17 días a partir de la incubación en keroseno seco. Este hongo puede desarrollarse en combustible de turborreactores con un contenido de agua libre de 80 mg/L (Bosecker, 1997).



a) Cladosporium Resinae



b) Bacteria BSR (bajo microscopio, tamaño comparado de 5 µm)

Figura 57. Hongos y bacterias que pueden desarrollarse en los combustibles:

a) Cladosporium resinae; b) bacterias sulfito reductora) (Stuart, 1995).

El crecimiento y el metabolismo de microorganismos como bacterias, levaduras y hongos, conducen a dos tipos de problemas, uno la degradación del combustible y otro la del sistema (Passman, 2004). Son especialmente perjudiciales las bacterias sulfato-reductoras y, dentro de los hongos el *Cladosporium Resinae* (Gaylarde, et al., 1999) (figura 57).

I.3.3.5. Contenido de partículas sólidas.

Es un hecho comprobado que la degradación de un combustible afecta al sistema que lo consume (motor, quemador), produciendo en éste averías (atasco de filtros, conductos, boquillas...) que se traducen en disminución del rendimiento y aumento de los costes de mantenimiento (Halsall, 1988).

Desde su producción en refinería hasta su consumo final los combustibles sufren continuos cambios debidos a procesos de oxidación, polimerizaciones, contaminación microbiana, etc, que de forma conjunta contribuyen a lo que se llama “inestabilidad del combustible”. Este término se refiere de forma general a la formación de sedimentos y gomas (figura 58) (Bhan et al, 1988).



Figura 58. *Sedimentos en combustible para motores de encendido por compresión.*

Se distingue entre “*estabilidad de un combustible durante su almacenamiento en condiciones ambientales*”, que se refiere a la capacidad de un combustible para

permanecer almacenado largos períodos de tiempo (1 ó 2 años) sin deterioro apreciable en sus propiedades, y “*estabilidad térmica*”, que se refiere a la capacidad del combustible para sufrir cambios relativamente grandes de T^a durante períodos de tiempo cortos (días o semanas) sin deterioro apreciable en sus propiedades.(Batts, B.D. y Fathoni A.Z., 1991)

La estabilidad durante el almacenamiento de destilados medios se ha considerado un asunto “menor” mientras para su producción se utilizaban exclusivamente corrientes procedentes de destilación atmosférica, aproximadamente hasta finales de los años 70 del siglo pasado (Hazlett, R.N., et al., 1991). A partir de entonces y debido sobre todo al gran incremento en la demanda de combustible Diesel, se empezaron a mezclar junto con la corriente principal obtenida por destilación atmosférica, otras corrientes procedentes de procesos de conversión como el LCO procedente del craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), y el gasóleo ligero obtenido en la unidad de coquización. A diferencia del gasóleo de destilación directa estas corrientes poseen alto contenido olefínico y aromático, por lo que si no son convenientemente tratadas darán problemas de estabilidad. (Schrepfer, et al., 1984; Canales, 2004)

Una de las formas en que se manifiesta esa inestabilidad es en la aparición de gomas, solubles e insolubles. El contenido de gomas solubles es una medida del estado actual del combustible, pero también una indicación del comportamiento futuro durante el almacenaje (Hazlett, R.N., et al., 1991). El contenido total de gomas aumenta con el tiempo de almacenamiento, con la temperatura, y con la cantidad de ácidos presentes en el combustible (Pardede y Batts, 1997). Las gomas insolubles como cualquier materia insoluble deben ser filtradas antes de pasar a la cámara de combustión; excesiva cantidad de éstas tiende a colmatar filtros en períodos de tiempo cortos y, por tanto causar fallos en los sistemas de inyección diesel y en boquillas de quemadores.

El desarrollo de partículas al igual que las gomas insolubles causa problemas en filtros, además los sedimentos constituyen un medio apropiado para el crecimiento de microorganismos. Así por ejemplo la presencia de coque y suciedad en el combustible conduce a la formación de barnices en superficies de intercambio

de calor (estos depósitos provocan una reducción en la eficiencia del intercambio de calor) y depósitos sólidos en inyectores de motores y en boquillas de quemadores. Suciedad en inyectores de un motor diesel conlleva problemas en la correcta pulverización del combustible. El coque en inyectores tiene un efecto muy negativo sobre la inyección. Ruido, humos, pérdida de potencia y altos consumos, son problemas relacionados con la presencia de coque en inyectores. (Batts y Fathoni, 1991; Halsall, 1986).

Con respecto a la composición del gasóleo, cabe decir que la estabilidad decrece con la siguiente clasificación: parafinas, naftenos, aromáticos, olefinas, diolefinas, (White, E. W., 1973). La presencia de ácidos orgánicos promueve la formación de insolubles en destilados medios (Hazlett, et al., 1991; Hardy y Wechter, 1990).

Los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno, son las principales causas de formación de sedimentos y gomas (Batts y Fathoni, 1991; Sharma, et al., 1997). La presencia de compuestos del tipo mercaptanos, tioles, tiofenol, tiofenos, polisulfuros (S_n^{2-}) y ciertos compuestos oxigenados incrementan la inestabilidad del combustible. La presencia de ciertos compuestos que contienen nitrógeno sobre todo en aromáticos como piridinas, pirroles, e indoles es nociva respecto a la estabilidad, en cambio la de otros compuestos nitrogenados, como aminas y amidas, no presenta gran efecto sobre ésta, por lo que no se puede utilizar la cantidad total de nitrógeno como indicador de estabilidad.

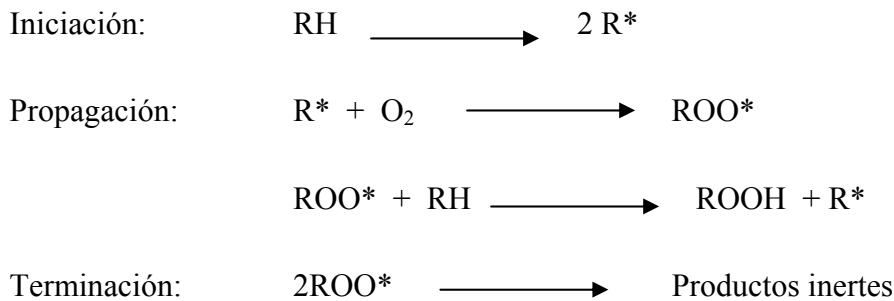
Diversos autores se han dedicado a estudiar estos aspectos (Frankenfeld y Taylor, 1980; Batts y Fathoni, 1991; Motohashi, et al., 1994). Otros autores afirman que la presencia en el combustible de trazas de metales como Fe, Al y especialmente Cu tienen una influencia significativa en la velocidad de formación de sedimentos; actúan como catalizadores en muchas reacciones de oxidación. (Li, N. C. et al, 1988; White, 1997)

Reacciones de oxidación (Beaver, et al, 1988), polimerizaciones (Jones y Li, 1983; White et al, 1983) promovidas fundamentalmente por hidrocarburos insaturados, y esterificaciones en las cuales se ven envueltos hidrocarburos

aromáticos y compuestos heterocíclicos de nitrógeno parecen ser los mecanismos principales en la formación de sedimentos. Las reacciones de oxidación son las más comunes, sobre todo en mezclas de corrientes provenientes de distintos procesos de refinería. (Scheper et al. 1984)

Para almacenamientos en presencia de oxígeno, a bajas temperaturas y en ausencia de luz las reacciones predominantes son las oxidaciones, y el mecanismo para estas reacciones transcurre a través de una reacción por radicales libres, cuyas etapas se muestran en la ecuación 8 (Derst, 1994).

Etapas en las que transcurre una reacción por radicales libres (ecuación 8):



El tipo y severidad de los procesos de refinería aplicados afecta de manera significativa a la estabilidad, así hay abundantes estudios que muestran que los destilados craqueados tienden a deteriorarse más rápidamente durante el almacenaje que los cortes directos de destilación. A mayor grado de craqueo menor estabilidad (Batts y Fathoni, 1991; Motohashi, et al., 1994; Adiwari y Batts, 1995).

En el esquema de la figura 50 se muestra el modo en que los diferentes componentes de los gasóleos pueden originar sedimentos: mediante oxidación de productos y la condensación en insolubles.

Los productos originados en esos dos procesos paralelos, unidos a las partículas de abrasión y corrosión de las partes metálicas del sistema de combustible (tuberías, tanques, etc), a los productos de ataque microbiológico, polvo, suciedad, etc, conforman el conjunto de partículas sólidas presentes en el combustible, también denominado *contaminación total* (figura 59).

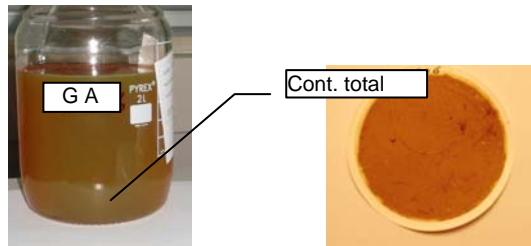


Figura 59. Contaminación total en un gasóleo de automoción.

Los depósitos ensucian el sistema, favorecen la corrosión y pueden originar bloqueo de filtros; las agujas de los inyectores son las más afectadas. Las lacas y sedimentos pueden causar agarrotamiento de las agujas y provocar el crecimiento de residuos carbonosos en la punta del inyector y en las mismas agujas. Los efectos que se producen son: peor arranque, fallos de combustión y, dada la peor calidad de la pulverización del inyector, pueden aumentar las emisiones de inquemados sólidos (hidrocarburos sin quemar- hollín) y gaseosos (monóxido de carbono) en los gases de combustión; incluso se han observado aumentos del 3,7 % en el consumo de combustible (Halsall, 1988; Owen y Coley, 1995).

En la figura 60 se muestra el esquema para la determinación del contenido de partículas sólidas (*contaminación total*; UNE EN ISO 12662) contenidas en los gasóleos de automoción (clase A) de tamaño de partícula igual o superior a $0,8 \mu\text{m}$, cuyo valor máximo está fijado (RD 1700/ 2003 y RD 61/ 2006) en $24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

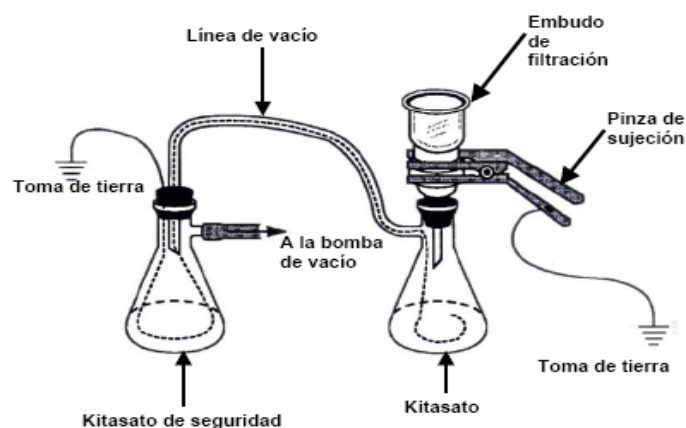


Figura 60. Esquema de un sistema de filtración para la determinación del contenido de partículas sólidas en un combustible destilado medio.

Es de esperar que los problemas de estabilidad aumenten en el futuro debido a la demanda creciente de destilados medios, y a que además de la utilización actual de corrientes de conversión para la fabricación de combustible diesel, se empiezan a comercializar mezclas de éste con combustibles alternativos, como biodiesel, synfuels, etc.

I.3.3.6. Combustión del combustible.

La obtención de energía para el funcionamiento de los MCI se lleva a cabo aprovechando la energía que se desprende en la reacción de combustión del elemento combustible con aire. Los requisitos que se le exigen a un carburante destinado a la alimentación de motores que equipan los vehículos particulares e industriales, desde las furgonetas ligeras a los camiones pesados de 38 toneladas de carga, buques, etc., dependen del tipo de máquina que lo va a utilizar, así no serán los mismos para motores de flujo continuo (TG), discontinuo (Diesel), o para calderas (Wauquier, 2004).

En motores de encendido por compresión (Diesel) es imprescindible que el carburante posea una buena capacidad para autoinflamarse en unas condiciones de P y Tª determinadas, además de una viscosidad tal que permita su adecuada inyección, para facilitar una combustión rápida y evitar la acumulación excesiva de combustible en la cámara de combustión.

Es indispensable además, por economía y medioambiente que la combustión sea completa y aporte la energía necesaria para un rendimiento óptimo, lo que depende en gran medida de la composición del combustible. (figura 61).

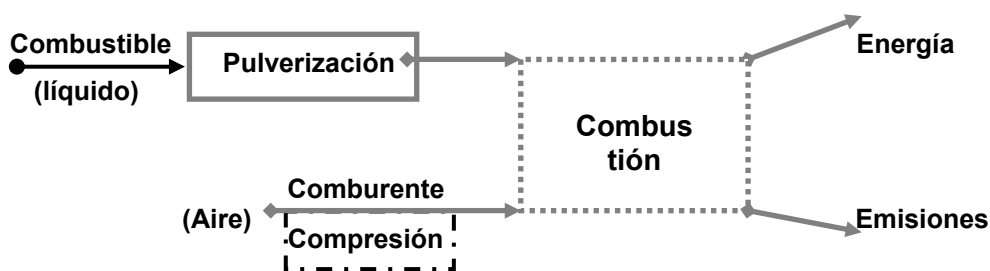


Fig. 61. Esquema del proceso de combustión en un motor MEC.

Para Guibet (2004), todas las propiedades exigidas al gasóleo se justifican por las características del ciclo diesel, en particular:

- el modo de introducción del combustible
- el proceso de iniciación y del desarrollo de la combustión
- el modo de regulación de la potencia

El motor diesel aspira y comprime aire puro. El carburante se inyecta en el cilindro en forma pulverizada al final de la compresión y se vaporiza en el aire (figura 61).

La inflamación se inicia por autoinflamación en una o varias zonas de la cámara de combustión donde se crean las condiciones de temperatura, presión y concentración necesarias para iniciar la combustión.

La autoinflamación se favorece, sobre todo en condiciones de utilización extraordinarias como el arranque en frío, adoptando una relación de compresión elevada (entre 15 y 22), dependiente del tipo de tecnología utilizada (inyección directa, precámara). Estas particularidades y otras consideraciones puramente termodinámicas, como los calores específicos medios de los gases presentes en el cilindro, permiten explicar por que, generalmente, los motores diesel presentan buenos rendimientos.

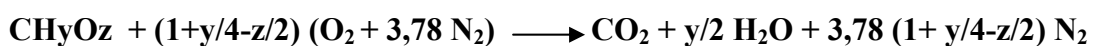
La regulación de la potencia se efectúa ajustando el consumo de gasóleo introducido en un volumen fijo de aire (comburente). Por lo que el trabajo necesario para la aspiración del gas está, pues, considerablemente reducido, respecto a un motor de ciclo Otto, lo que contribuye todavía a mejorar el rendimiento bajo carga del motor diesel.

Por su concepción, el motor diesel, funciona con riqueza variable. Dado que el carburante no se difunde jamás de manera ideal, no es posible atender a la estequiometría de la reacción de combustión, de forma que, para una riqueza media de 1,00, existirán en el medio de combustión, zonas muy ricas que provocarán una combustión incompleta con producción hollín en los humos de combustión.

Finalmente, a plena carga, la riqueza global está comprendida entre 0,7 y 0,85 según la tecnología empleada; lo que explica que el motor diesel presente una potencia específica reducida, que se puede superar recurriendo a la sobrealimentación (Guibet et al, 1987).

Que, en un ciclo diesel, se busque y favorezca la autoinflamación del combustible, tan temida en los motores de gasolina, proviene del hecho de que ésta sobreviene en zonas muy localizadas y a que sólo afecta a una pequeña fracción de la energía total introducida. Es decir, se producen uno o varios focos de inflamación en lugar de la autoinflamación en masa de un sistema homogéneo, característica que define el *picado*. Por otra parte, la robusta estructura de los motores diesel les permite resistir una liberación muy rápida de energía en el momento de la autoinflamación; cuya principal manifestación exterior es la emisión de ruido, muy característico del motor diesel.

El balance global de la combustión (figura 61) no depende de la estructura de los compuestos, sino del contenido global másico de C, H, y O (supongamos que no hay presencia de otros heteroátomos). Por tanto si partimos de una sustancia de fórmula global **CH_yO_z** la estequiometría de su reacción de combustión, tomando como composición del aire 20,9% m/m de O₂ y el resto N₂, sería la representada por la siguiente ecuación si la combustión es completa.



<p>1 mol C_{13,15}H_{24,6} → 13,15 moles de CO₂</p> <p>Dosado estequiométrico necesario: 14,62 kg/ kg (aire/ combustible)</p> <p>PCI de la mezcla aire- combustible: 2,73 MJ/ kg.</p> <p>Por lo tanto, la masa de CO₂ teórica en masa emitida por unidad de energía será:</p> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">74,39 g CO₂/MJ</td> <td style="padding: 2px 10px;">267,80 g CO₂/kWh</td> </tr> </table> </div>	74,39 g CO ₂ /MJ	267,80 g CO ₂ /kWh
74,39 g CO ₂ /MJ	267,80 g CO ₂ /kWh	

El cuadro anterior se refiere a la combustión completa de 1 mol de gasóleo, teniendo en cuenta una composición media de $C_{13,15}H_{24,6}$ y reacción estequiométrica.

Hay que tener en cuenta además que, por una parte los carburantes para motores de ciclo diesel, a pesar de las restricciones impuestas en los últimos años, poseen azufre en su composición, con lo que en los gases de combustión también se encontrará dióxido de azufre. Y por otra parte, que la distinción entre la fase homogénea y la heterogénea en las que transcurre el proceso de combustión en un motor diesel, se acusa todavía más por el hecho de existir un retraso de encendido, es decir un intervalo de tiempo entre la inyección del combustible y el momento en que éste se inflama. (Keating, 1993; Carreras et al, 1993). Es por ello que se considera que en los motores de encendido por compresión el combustible debe reunir una serie de características que le permitan:

- Una buena pulverización para facilitar la rápida combustión por difusión.
- Facilitar, independientemente de la temperatura ambiente, un arranque rápido y seguro del motor (viscosidad adecuada).
- Producir las menores emisiones en su combustión, asegurando una combustión completa.
- Contribuir a evitar el desgaste y la corrosión de las partes internas del motor.
- Garantizar la no contaminación del medio ambiente.

Por todo lo expuesto anteriormente, se puede considerar que, respecto a la combustión del combustible en un motor de ciclo diesel, dos son las propiedades más importantes del mismo a tener en cuenta, a saber:

- ✓ el número de cetano: relacionado con el proceso de combustión.
- ✓ el contenido de azufre: relacionado con el control medioambiental y problemas de posibles ataques corrosivos a los sistemas de combustible o ciertas partes del motor.

I.3.3.6.1. Número de cetano.

En un motor de encendido por compresión desde el momento en que el combustible se inyecta en la cámara de combustión hasta que se verifica el encendido transcurre un corto período de tiempo (del orden de milisegundos) llamado retraso al encendido.

Dicho retraso provoca que el combustible inyectado no se inflame instantáneamente y que durante cierto tiempo se vaya acumulando en la cámara de combustión; el combustible inyectado al hallarse en contacto con el aire caliente contenido en ella se va evaporando dando lugar a una *premezcla aire- combustible (gas)*.

Al producirse la autoignición térmica, toda esa premezcla entra en combustión liberando rápidamente el correspondiente calor de reacción y produciendo un pico de presión, correspondiente a la ejercida por los gases de combustión formados. Para iguales condiciones de diseño y alimentación, ese pico de presión será tanto más acusado cuanto mayor sea el retraso de encendido del combustible; tiempo que a su vez guarda relación con el número de cetano del combustible. Finalizada la combustión de la premezcla, el proceso de combustión y por tanto la liberación de la energía vendrá limitada por la velocidad de suministro del combustible.

Cuando el retraso a la ignición es menor (ideal) la vaporización del combustible es instantánea, se acumula poco combustible sin quemar y la mayoría de las reacciones de oxidación corresponden a la degeneración de las cadenas laterales. Si el retraso a la ignición es grande, la acumulación de combustible es severa, existe una mezcla rica en combustible y la reacción química consiste en explosiones de las cadenas laterales (Keating, 1993).

Cuanto mayor es el retraso al encendido, tanto mayor es la cantidad de combustible que se acumula en la cámara de combustión antes de que ésta comience, en tal caso la combustión se desarrolla de un modo repentino causando un gradiente

de presión tan grande, que produce un fuerte golpe (*picado*), efecto similar al causado por la detonación en el motor de encendido por chispa.

Un combustible diesel es tanto mejor cuanto menor es el retraso al encendido, en este caso, se dice que el combustible tiene una buena facilidad de ignición. Para ello es necesario que el combustible presente una estructura química favorable a la autoinflamación, característica que se expresa mediante el denominado número de cetano.

Para valorar la capacidad de ignición de un combustible, se hace la comparación, con un combustible de referencia (mezcla de n-cetano con alfametilnaftaleno), en un motor CFR tipo normalizado. La medida de la facilidad de ignición viene dada por un parámetro denominado Número de Cetano (N.C.).

La escala de número de cetano es, igual que la de índice de octano de las gasolinas, una escala arbitraria, y sirve para poder clasificar los combustibles diesel respecto a la calidad de ignición que presentan.

Para desarrollarla se han establecido unos patrones de referencia (figura 62) que son:

El cetano o hexadecano ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CH}_3$), es un hidrocarburo n-alcano (parafínico de cadena lineal) con óptima facilidad de ignición al que se le asigna arbitrariamente un valor de N.C.=100.

El alfametilnaftaleno (aromático), es un hidrocarburo aromático de escasa facilidad de ignición, al cual se le asigna un N.C.=0.

Definiéndose el *número de cetano* como el porcentaje de cetano en volumen que contiene una mezcla de alfametilnaftaleno y cetano que presenta el mismo retardo a la ignición que el combustible ensayado, teniendo en cuenta como ya se dijo que hay que usar el mismo motor y las mismas condiciones de operación.

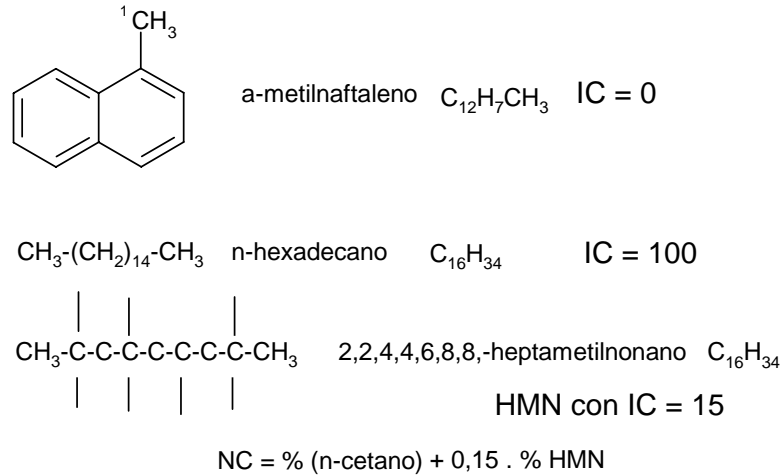


Figura 62. Patrones de referencia del número de cetano.

Con mayor frecuencia se utiliza, en la práctica, un alcano ramificado, el 2,2,4,4,6,8,8- heptametilnonano (HMN) (isómero de cadena del n-cetano), relativamente antidetonante, al que se asigna un número de cetano de 15, para calcular el número de cetano del combustible, como se muestra en la ecuación de la figura 62.

El procedimiento normalizado para el cálculo del nº de cetano en un motor CFR (ASTM D 613; UNE-EN ISO 5165), que opera a relación volumétrica de compresión variable desde 7.1 a 40:1, es muy costoso y complejo, por lo que se desarrollaron otros métodos que permiten estimar el índice de cetano de un gasóleo a partir de sus características físicas o de su estructura química.

Dado que la determinación experimental es engorrosa, es frecuente el uso de fórmulas que correlacionan la facilidad de ignición con otras propiedades fisicoquímicas o la estructura química del combustible, con las que se determina el Índice de Cetano calculado (ICC) mediante ábacos o relaciones matemáticas, como se muestra en las normas ASTM D 976 y D 4737 (UNE-EN ISO 4264).

Las diferencias entre los números de cetano medidos y los índices calculados según la fórmula expresada en ASTM D 976, son relativamente pequeñas en un amplio rango de índices de cetano comprendidos entre 40 y 55. No obstante, para los

gasóleos aditivados con mejorador de ignición el ICC será, evidentemente, muy inferior (Guibet, 2004).

Desde hace mucho tiempo también se ha utilizado, para estimar la tendencia de un gasóleo a la autoinflamación, el denominado Índice Diesel (ID) definido como: la centésima parte del cociente entre el producto del punto de anilina (°F) y la densidad (°API) a 15 °C del combustible (ecuación 10).

$$ID = [(PA, °F) \cdot (°API; 15°C)] / 100 \quad (\text{ecc. 10})$$

Se han propuesto algunas fórmulas empíricas para correlacionar el índice de cetano con el índice diesel o incluso directamente con el punto de anilina; como las que siguen (ecuaciones 11 y 12):

$$IC = 0,72 \cdot ID + 10 \quad IC = \text{índice de cetano}; ID = \text{índice diesel} \quad (\text{ecc. 11})$$

$$IC = PA (°C) - 15,5 \quad PA (°C) = \text{punto de anilina (°C)} \quad (\text{ecc. 12})$$

Otras técnicas de previsión del índice de cetano utilizan análisis químicos (Glavinceski et al, 1984; Pande y Hardy, 1990); como cromatografía en fase gaseosa, la RMN (de carbono 13 o protón), cromatografía de masas, etc., (Collins y Unzelman, 1982; Caswell et al, 1989; Pande y Hardy, 1989; Ladommatos y Goacher, 1995; De La Paz et al, 2007).

La calidad de la ignición de un combustible diesel depende de su *composición*. Así se comprueba que los hidrocarburos parafínicos son los que presentan mejores características de autoignición.

En la tabla 16 se presentan números de cetano de varios hidrocarburos y en se observa que los parafinas tienen números de cetano más elevados que los aromáticos y que dicho número decrece, considerablemente, con la ramificación de la cadena (tabla 16), y aumenta con el peso molecular (Érij, 1985; Bacha et al, 2007).

Tabla 16. Números de cetano de hidrocarburos representativos de combustible diesel.

Compuesto	Clase de HC	Fórmula química	N C
n-decano	Parafinas normales	C ₁₀ H ₂₂	76
n-pentano		C ₁₅ H ₃₂	95
n-hexadecano *		C ₁₆ H ₃₄	100
n-eicosano		C ₂₀ H ₄₂	110
3-etildecano	Isoparafinas	C ₁₂ H ₂₆	48
4,5-dietiloctano		C ₁₂ H ₂₆	20
Heptametilnonano *		C ₁₆ H ₃₄	15
8-propilpentadecano		C ₁₈ H ₃₈	48
7,8-dietiltetradecano		C ₁₈ H ₃₈	67
9,10-dimetiloctano		C ₂₀ H ₄₂	59
decalina	Naftenos	C ₁₀ H ₁₈	48
3-ciclohexano		C ₁₂ H ₂₄	36
2-metil-3-ciclohexilnonano		C ₁₆ H ₃₂	70
2-ciclohexiltetradecano		C ₂₀ H ₄₀	57
1-metilnaftaleno *	Aromáticos	C ₁₁ H ₁₀	0
n-pentilbenceno		C ₁₁ H ₁₆	8
bifenilo		C ₁₂ H ₁₀	21
1-butilnaftaleno		C ₁₄ H ₁₆	6
n-nonilbenceno		C ₁₅ H ₂₄	50
2-octilnaftaleno		C ₁₈ H ₂₄	18
n-tetradecilbenceno		C ₂₀ H ₃₄	72
* materiales de referencia en la escala del número de cetano			

Las isoparafinas presentan números de cetano que varían en un amplio rango, entre 10 y 80. También les afecta la ramificación: si contienen muchas cadenas laterales cortas su número de cetano disminuye, mientras que si es una sola cadena lateral de cuatro o más carbonos, el número de cetano es alto.

El número de cetano de los naftenos se encuentra entre 40 y 70. Aquellos naftenos de elevado peso molecular que en su estructura poseen una cadena lateral larga tiene NC elevado.

En los aromáticos el intervalo de números de cetano abarca de 0 a 60. Si la molécula de aromático contiene un solo anillo bencénico y posee una cadena lateral larga puede presentar un NC que tienda a estar en la parte alta del intervalo de NC mencionado; por contra si esa cadena fuese corta el NC tenderá a ser bajo. En aromáticos con dos o más anillos bencénicos condensados los NC son inferiores a 20 (Érij, 1985; Bacha et al, 2007).

En las especificaciones del gasóleo de automoción (RD 1700/ 2003; RD 61/ 2006), que transponen los valores y recomendaciones contemplados en la directiva europea EN 590 para ese tipo de carburante, se establecen unos valores mínimos para estos parámetro de:

51,0 para el N° cetano y 46,0 y para el Índice cetano,

Como el gasóleo clase C se destina a calefacción y por lo tanto no se va a emplear en motores diesel, no se fijan esos parámetros ni se establecen límites para los mismos.

El número de cetano no desempeña el mismo papel esencial que el IO de las gasolinas en la optimización motor-carburante; en particular no tiene incidencia directa sobre el rendimiento del motor.

Sin embargo números de cetano inferiores al valor límite establecido supondrán un deterioro de la calidad en su utilización, se retrasa la combustión y eso provoca un aumento de la presión en el cilindro. Es decir: arranque difícil, ruido más intenso, especialmente al ralentí en frío, emisiones de humos más elevadas en el arranque. Tendencias que, por otra parte, tienen más importancia en coches particulares que en camiones pesados.

Un número de cetano más elevado implica menor retardo a la ignición, asegurando mejor arranque, una correcta combustión, menor propensión a depositar costras en la cámara de combustión y en los inyectores, disminución del ruido Diesel, andar más uniforme y menos toxicidad de los gases de emisión. (Érij et al, 1985; Guibet, 2004).

La fracción de gasóleo que se obtiene en la destilación del crudo va a tener un número de cetano bajo. Para aumentar el NC se usan los denominados procetanos, mejoradores de cetano o mejoradores de la ignición.

Son productos oxidantes particularmente lábiles cuya descomposición genera radicales libres que favorecen así la autoignición. Los más comunes son los *nitratos orgánicos*, *los peróxidos*, *los polisulfuros*, *los aldehídos*, *ketonas* y *los éteres muy*

volátiles. Los *nitratos* presentan el problema de que son muy contaminantes. Los *peróxidos* son explosivos y además caros.

Dado el mejor compromiso coste-eficacia-facilidad de manejo los más empleados son los nitratos, siendo los más conocidos los nitratos de alquilo, sobre todo el nitrato de 2-etilhexilo.

Las ganancias de números de cetano que confieren al gasóleo al que se les añade dependen de la composición y de las características de éstos, pero son tanto menores cuanto menor sea el nivel de cetano inicial (Unzelman, 1984).

Habitualmente las mejoras conseguidas son del orden de 3 a 5 puntos, partiendo de una base de 45- 48 de NC; para lo que será necesario utilizar una dosis de aditivos comprendida entre 300- 1000 ppm (m/m).

En el empleo de estos aditivos para mejorar el NC hay que tener en cuenta que, al adicionarlos al combustible de alguna manera modifican su composición. Por lo tanto habrá que tener un especial cuidado de que las emisiones originadas en la combustión del combustible no sean potencialmente peligrosas.

Puede ser preferible, dado el caso, de que sea mejor elevar el NC del combustible modificando su estructura química, en lugar de aditarlo. Por otra parte el gasóleo aditivado presenta un número de cetano calculado (claramente inferior) al medido. O cual se refleja en los límites mínimos establecidos en la legislación para ellos (EN 590; RD 1700/ 2003; RD 61/ 2006).

I.3.3.6.2. Contenido de azufre.

El contenido de azufre en un combustible Diesel o en un gasóleo destinado a automoción o a calefacción, es un parámetro fundamental tanto en su fabricación como en su comercialización y utilización.

Depende del crudo de partida y en cierta medida, de los procesos seguidos en el refinado del mismo, que hoy en día tratan de ampliar la producción de la fracción gasóleo base para así fabricar la cantidad de gasóleo que el creciente aumento del parque automovilístico de motores de encendido por compresión demanda.

Combustibles con alto contenido de azufre son indeseables, no sólo desde el punto de vista medioambiental, sino también desde el punto de vista técnico cualquiera que sea el tipo de motor, dada la incorporación de catalizadores a los nuevos vehículos y la influencia que el contenido de azufre ejerce sobre el buen funcionamiento de los mismos (ACEA, 2000; EPA, 2000; Frank, 2000; Cai et al., 2007; Yi et al, 2007; Liu et al, 2008).

Además la presencia de trazas de ciertos compuestos organosulfurados tiene gran influencia en los procesos de formación de depósitos en destilados medios (Mushrush et al.,1996), es decir en su estabilidad.

La presencia de especies oxigenadas activas tales como hidroperóxidos aceleran las reacciones de degradación. Se observa que combustibles severamente hidrotratados (cada vez más debido al uso de corrientes de conversión) contienen niveles más altos de peróxidos. Thompson et al., (1976), encontraron que el azufre elemental y los disulfuros son promotores activos de inestabilidad, mientras que mercaptanos alifáticos y sulfuros producen un efecto menor. Diversos autores informan que los alquil mercaptanos, tiofenos, sulfuros y disulfuros aceleran la formación de depósitos en combustibles provenientes de craqueo. Hazlett et al., (1991), encontraron que los ácidos sulfónicos son extremadamente nocivos para la estabilidad del combustible.

La principal justificación para la desulfuración de los gasóleos se basa en la necesidad de reducción en la emisión de partículas (Blumberg, K.O., et al.2003) y a la utilización de catalizadores de oxidación.

Las emisiones del escape de vehículos que usan gasolina o diesel como combustibles contienen tanto los productos (CO_2 y H_2O) de la combustión completa de los hidrocarburos del combustible (HC) como los subproductos de combustión

incompleta. Estos últimos incluyen, además de los hidrocarburos no quemados, CO, productos de la oxidación de residuos contaminantes del combustible, SO₂ y NO_x (formados por oxidación de N₂ del aire favorecida por la alta temperatura y presión en la cámara de combustión).

El SO₂ es generado por combustión de hidrocarburos azufrados presentes en el combustible. Es un gas tóxico incoloro altamente irritante. Su oxidación produce SO₃, que es precursor del H₂SO₄. Al reaccionar éste con sales inorgánicas forma partículas sólidas de sulfatos que son emitidas también en el escape de los automóviles. La presencia de óxidos de azufre en la atmósfera es una de las principales causas de la lluvia ácida. La concentración de SO₂ en los gases de escape depende del contenido total de azufre en el combustible.

Las emisiones del escape pueden ser controladas de varias formas: en la fuente del combustible mediante tecnología de refinación del petróleo que permita obtener combustibles bajos en azufre; a través de modificaciones en el diseño de motores para aumentar su eficiencia en el proceso de combustión; y mediante la instalación de dispositivos para el tratamiento de las emisiones del motor antes de salir a la atmósfera. Esta última opción consiste en la instalación de un convertidor catalítico que transforme químicamente las emisiones gaseosas nocivas del motor de combustión.

Los compuestos de azufre orgánico contenidos en el combustible son oxidados a SO₂ en el motor del automóvil, el SO₂ puede ser convertido a SO₃ en el convertidor catalítico o puede también ser convertido a H₂S, por ejemplo. Debido a la presencia de H₂O (producto de combustión), el SO₃ reacciona para formar H₂SO₄, el que puede ser emitido como aerosol por el escape del vehículo. Bajo condiciones oxidantes el azufre es almacenado como H₂SO₄ mientras que en condiciones reductoras el azufre es liberado como SO₂ o como H₂S.

Por todos esos problemas expuestos anteriormente se tomaron medidas para, por una parte reducir progresivamente el contenido de azufre de los combustibles y por otra se buscaron y potenciaron nuevos diseños de motores en los que esos combustibles se quemaran adecuadamente (Liu et al, 2008).

La reducción del contenido en azufre de los gasóleos en Europa en general y en España en particular en los últimos años ha sido drástica (tabla 17). En Europa a partir del 1 de Octubre de 1994 se limitó al 0,2% m/m, y a partir del 1 de Octubre de 1996 al 0,05%.

Año	2001	2002	2003	2004	2005
S, promedio, ppm	68	51	37	38	19

Tabla 17. *Tendencia anual del contenido medio de azufre en gasóleo en la UE. (En: cuarto informe anual. COM. 2007. 617-final. Bruselas)*

En España el RD 1700/2003 recogiendo lo dispuesto en la directiva 2003/17/CE del Parlamento Europeo de fecha 3 de Marzo, estableció un máximo de 350 mg.kg⁻¹ para el gasóleo clase A (automoción) y de 0,20% m/m para el destinado a calefacción (con las excepciones recogidas en el artículo 3 de dicho RD).

Este RD recoge que a partir del 1 Enero del 2005 el contenido en S para el gasóleo de automoción (clase A) sería menor de 50 ppm, y para el gasóleo de calefacción (clase C) menor del 0,2% m/m.

En el RD 61/ 2006 se establecen los siguientes límites para el contenido de azufre de los gasóleos:

Gasóleo de automoción: máximo de 50 mg. kg⁻¹.

A partir del 1. ene.2009 no podrá superar los 10 mg. kg⁻¹. Si bien hasta esa fecha deberá estar disponible en el mercado nacional gasóleos de automoción con ese contenido máximo de azufre atendiendo a una distribución geográfica equilibrada. (Artículo 3. punto 1 b).

Gasóleo de calefacción: máximo 0,10 % (m/m) (a partir del 1.ene.2008; artículo3, punto 3 a).

Hasta el 1. ene. 2013, se puede autorizar la utilización de gasóleo C con un contenido de azufre entre 0,20 y 0,10 % (m/m) si se cumplen los requisitos establecidos en el artículo 3, punto 3 b).

En la figura 63 se puede apreciar la evolución del contenido máximo de azufre permitido por la legislación española en los gasóleos destinados a automoción y a calefacción desde el año 1975, en que se legisló por primera la calidad de esos combustibles hasta lo recogido en el último RD 61/2006 donde se fija el contenido que ese parámetro debe cumplir, para el gasóleo clase A a partir del 1 de enero de 2008 y el clase C a partir del 1 de enero del 2009.

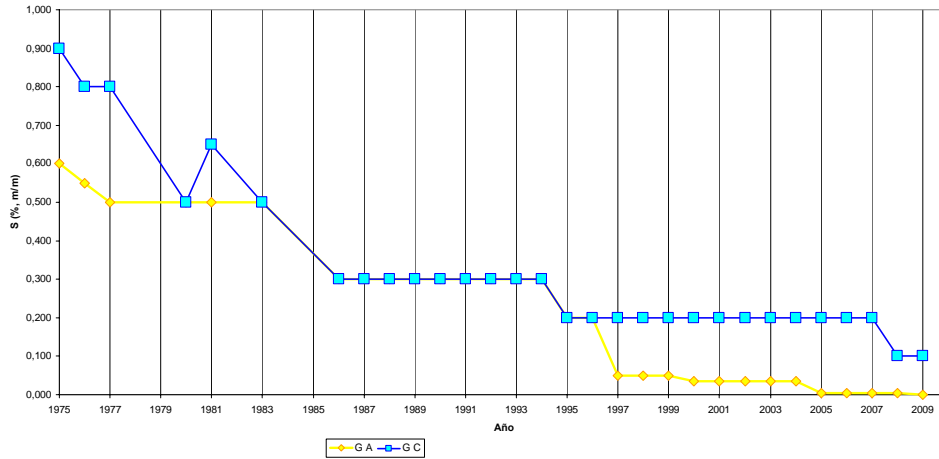


Figura 63. Evolución del contenido de azufre permitido en los gasóleos de automoción y de calefacción comercializados en España.

II. MATERIAL Y MÉTODOS.

II.1 MATERIAL.

El material de estudio está constituido por dos tipos diferentes de combustibles formulados a partir de fracción gasóleo, destinados uno de ellos a su empleo como carburante en motores de combustión interna de encendido por compresión y el otro como combustible para calderas, de entre los comercializados en la zona objeto de estudio: comunidad autónoma gallega (figura 64).

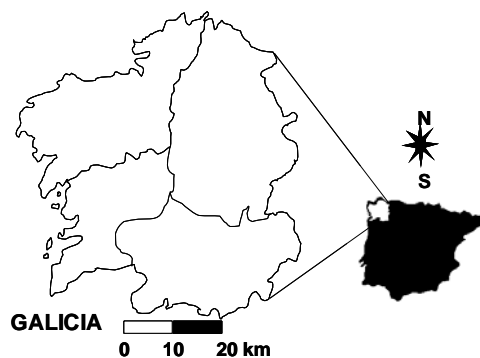


Figura 64. Situación de la zona de comercialización de los combustibles objeto de estudio.

Para el desarrollo de este trabajo de tesis se han recogido muestras de los mencionados combustibles en la zona de Ferrol (A Coruña, Galicia, NW de España) (figura 65), a partir de las cuales se han preparado un total de 72 mezclas con agua destilada (ASTM D 1193) a diferentes concentraciones. El gasóleo original y la fracción gasóleo presente en las mezclas han sido estudiadas en función del tiempo transcurrido desde su respectiva recogida y constitución.: tiempo de almacenamiento, para establecer la influencia que el tiempo transcurrido y el porcentaje en agua en contacto con la fracción gasóleo pueda tener sobre la calidad del producto.



Figura 65. Situación de los puntos de muestreo.

Del total de las 72 mezclas, 36 de ellas se preparan con el carburante para motores de tipo diesel, mientras que las otras 36 se han preparado con el combustible empleado en calderas.

Las 36 mezclas de cada uno de los productos corresponden a porcentajes diferentes combustible-agua, en las que el contenido de ésta va aumentando de forma creciente.

En las tablas 18 y 19 se representan los porcentajes en volumen para cada una de las mezclas formadas con cada uno de los combustibles, así como el código de identificación asignado a cada una de ellas en este estudio.

Todas las experiencias se realizaron por triplicado, por lo tanto se han preparado un total de 108 mezclas de cada uno de los combustibles objeto de este trabajo de tesis. Para diferenciar entre las tres réplicas correspondientes a las mezclas de igual proporción combustible/agua se añade a la nomenclatura descrita en las tablas 18 y 19 las letras a, b y c, respectivamente.

Tabla 18. Nomenclatura de las muestras de combustible de motores de encendido por compresión y mezclas con agua del mismo objeto de este estudio.

Gasóleo A % (v/v)	H ₂ O % (v/v)	Tiempo almacenamiento (meses)	Nomenclatura mezcla
100	0	0	0A0
100	0	2	0A1
		4	0A2
		6	0A3
		8	0A4
		10	0A5
		12	0A6
90	10	2	1A1
		4	1A2
		6	1A3
		8	1A4
		10	1A5
		12	1A6
80	20	2	2A1
		4	2A2
		6	2A3
		8	2A4
		10	2A5
		12	2A6
70	30	2	3A1
		4	3A2
		6	3A3
		8	3A4
		10	3A5
		12	3A6
60	40	2	4A1
		4	4A2
		6	4A3
		8	4A4
		10	4A5
		12	4A6
50	50	2	5A1
		4	5A2
		6	5A3
		8	5A4
		10	5A5
		12	5A6

Tabla 19. Nomenclatura de las muestras de combustible de calderas y mezclas con agua del mismo objeto de este estudio.

Gasóleo C % (v/v)	H ₂ O % (v/v)	Tiempo almacenamiento (meses)	Nomenclatura mezcla
100	0	0	0C0
100	0	2	0C1
		4	0C2
		6	0C3
		8	0C4
		10	0C5
		12	0C6
90	10	2	1C1
		4	1C2
		6	1C3
		8	1C4
		10	1C5
		12	1C6
80	20	2	2C1
		4	2C2
		6	2C3
		8	2C4
		10	2C5
		12	2C6
70	30	2	3C1
		4	3C2
		6	3C3
		8	3C4
		10	3C5
		12	3C6
60	40	2	4C1
		4	4C2
		6	4C3
		8	4C4
		10	4C5
		12	4C6
50	50	2	5C1
		4	5C2
		6	5C3
		8	5C4
		10	5C5
		12	5C6

II.1.1. Descriptiva de los diferentes combustibles tipo Diesel.

Para el desarrollo de este trabajo de tesis se ha partido de dos tipos de combustible diesel, uno destinado a ser empleado como carburante en motores de encendido por compresión (ciclo Diesel) y otro usado en calderas de calefacción y agua caliente sanitaria.

El carburante para motores de encendido por compresión, aquel que opera siguiendo un ciclo diesel, es denominado como *gasóleo para automoción o gasóleo clase A* (RD 1700/ 2003; Directiva 2003/17/CE).

El combustible destinado a la alimentación de calderas de sistemas de ACS, es denominado como *gasóleo para calefacción o gasóleo clase C* (RD 1700/ 2003; Directiva 2003/17/CE).

Ambos productos se formulan a partir de la fracción o corte de destilación del crudo de petróleo que se corresponde con un intervalo de destilación comprendido entre 160 – 390 °C, aproximadamente, denominada *fracción gasóleo*.

Sin embargo y dado el diferente uso a que están destinados y los distintos requerimientos que, por lo tanto, tienen establecidos para sus parámetros fundamentales, como contenido de azufre, viscosidad, punto de obstrucción del filtro en frío o ciertos parámetros de la curva de destilación, por ejemplo, para su formulación final dicha fracción gasóleo se somete a diferentes procesos durante el refinado para adecuar en la medida de lo posible las características de esa fracción base al producto final deseado.

En los últimos años los combustibles diesel destinados a automoción han experimentado un gran incremento en su consumo. Eso ha provocado que para hacer frente a esa demanda haya sido necesario pasar de emplear en su formulación prácticamente solo las fracciones gasóleo de corrientes de destilación directa (straight run distillate, SRD) a efectuar mezclas de éstas con otras fracciones obtenidas en unidades que utilizan como alimentación o carga productos más pesados, como por ejemplo corrientes procedentes de la unidad de craqueo catalítico en lecho fluido

(fluid catalitic cracking, FCC) y de la unidad de Coquización. (Hashimoto et al, 1996; Heinrich, G., 2004).

Las fracciones gasóleo procedentes de la unidad de FCC son similares al gasóleo de destilación atmosférica pero de alto contenido de azufre, bajo índice de cetano y alta aromaticidad (corte de destilado ligero; Light cycle oil, LCO) lo que le comunica cierta inestabilidad (Babich y Moulijn, 2003; Hazlett et al, 1991).

Mientras que las obtenidas en la unidad de Coquización, cuya alimentación se realiza a partir de residuos de la de vacío, con bajo contenido de metales y azufre, o de crudos pesados o residuos de vacío con un gran contenido en impurezas, son muy inestables por ser muy olefinicas (alto contenido en dienos) y presentar alto contenido de nitrógeno y azufre. (Cavanaugh et al, 1978).

Para ajustar el contenido de azufre del producto al valor máximo permitido para el mismo (RD 1700/ 2003) (Babich y Moulijn, 2003) las corrientes procedentes de destilación directa, FCC y Coquización se someten a procesos de Hidrodesulfuración (HDS).

Por todo lo dicho anteriormente se deduce que los combustibles no están formados por un solo tipo de producto, sino que se trata de mezcla de diferentes *corrientes* de los procesos que tienen lugar durante el refino del crudo.

La fracción gasóleo base requiere además que ésta cumpla otros parámetros como densidad, número de cetano, aromaticidad, etc, (RD 1700/ 2003; Directiva 2003/17/CE). Para ello, las corrientes anteriores, se someten a determinados procesos específicos (temperatura, presión, catalizadores) que, o bien eliminando compuestos no deseados, bien obteniendo otros, necesarios para mejorar la calidad de los existentes, permiten adecuar la fracción gasóleo base a las especificaciones mencionadas.

El producto comercializado es el resultado de la fracción gasóleo base y de ciertos compuestos que adicionados a ella, en cantidades pequeñas y cuidadosamente controladas, mejoren o confieran ciertas características o propiedades de ella,

siempre y cuando no alteren ninguna de sus características fundamentales (Danilov, 2001; Ribeiro et al., 2007; Waynick, 2001).

La formulación del Gasóleo clase C se realizaba a partir de corrientes pesadas de destilación directa y corrientes de procesos de conversión sometidas a diferentes niveles de hidrotatamiento.

A diferencia del gasóleo de automoción, el gasóleo clase C se utiliza fundamentalmente en instalaciones estacionarias, donde las emisiones de dióxido de azufre a la atmósfera pueden ser evitadas por procesos de limpieza de los gases de combustión (Babich y Moulijn, 2003). Por lo tanto al contenido de azufre en el gasóleo C se le ha fijado un valor máximo superior al establecido para el gasóleo de automoción.

Debido a lo anteriormente expuesto las corrientes de LCO y gasóleo de vacío con que se fabrica ese combustible pueden no ser sometidas a un proceso de desulfuración tan exhaustivo como el que necesariamente deberían sufrir si se destinasen a la formulación de gasóleo clase A.

La estabilidad del combustible es un parámetro de funcionamiento crítico, y ésta puede verse alterada, de forma análoga a lo que le ocurre al combustible diesel de automoción. En las instalaciones de calefacción en las que se quema el gasóleo C se utilizan tuberías de cobre y la elevada tasa de recirculación del combustible al depósito puede causar la incorporación, por disolución, de dicho metal al gasóleo y, por tanto, aumentar su inestabilidad. (Doyle et al, 2006)

También en la formulación del gasóleo de calefacción se adicionan a la fracción base gasóleo los aditivos necesarios para mejorar sus propiedades, fundamentalmente su estabilidad (Batts y Fathoni, 1991).

Por ser un producto subvencionado tiene que incorporar además de algunos de los aditivos empleados en la formulación del gasóleo clase A, un colorante y un trazador fiscal, para evitar fraudes, cuya naturaleza y cantidad se encuentran reguladas (Orden PRE/1724/2002; Directiva 95/60/CE; Decisión 2001/574/CE).

II.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

II.2.1. Diseño de la experiencia.

Se estableció el punto de toma de muestra de los combustibles objeto de este trabajo de tesis, combustible para motores diesel (gasóleo clase A) y el empleado en sistemas de calefacción (gasóleo clase C), así como el sistema de recogida de las mismas.

A continuación se planificaron las proporciones volumétricas de las mezclas combustible-agua que se deseaba preparar, el tiempo de almacenamiento a que se iban a someter, los parámetros a determinar en cada una de las disoluciones preparadas y los procedimientos a utilizar en dichas determinaciones.

Para favorecer el contacto entre las fases de las mezclas formadas, éstas serán sometidas a agitación mecánica a intervalos regulares durante el tiempo de almacenamiento establecido para cada una de ellas.

Todo lo anteriormente expuesto tiene como objetivo el conseguir que, de los resultados obtenidos en los ensayos realizados a las mezclas preparadas y almacenadas durante los tiempos determinados, se puedan derivar conclusiones sobre la influencia que el contacto agua-combustible durante el tiempo almacenamiento pueda ocasionar sobre la calidad del combustible almacenado y su repercusión en su utilización.

II.2.2. Recogida de muestras.

De acuerdo con lo establecido en la norma UNE-EN 14275 se recogieron un total de 180 litros de cada uno de los combustibles objeto de este trabajo de tesis en una estación de servicio, elegida al azar entre las que desarrollan su función en la zona de Ferrol (A Coruña, Galicia, NW España; figura 65).

II.2.3. Preparación de las mezclas.

Las mezclas combustible-agua destilada (UNE-EN ISO 3696, Clase 1) se prepararon según el esquema indicado en las tablas 9 y 10, se almacenaron en recipientes transparentes de vidrio borosilicatado (Pyrex) considerado como el más inerte de cara a reaccionar con el combustible por algunos autores (Christian et al. 1958), aunque para combustibles diesel relativamente estables otros autores (Loeffler y Li., 1985), no encuentran diferencia entre almacenar el combustible en vidrio borosilicatado o en soft glass.

Los recipientes con las mezclas preparadas se almacenan en un armario convenientemente ventilado, en condiciones ambientales, y en ausencia de luz, durante el tiempo de estudio.

II.3 METODOLOGÍA ANALÍTICA.

II.3.1. Métodos de ensayo.

Los métodos y/o procedimientos de ensayo empleados en las determinaciones analíticas necesarias, para conocer la calidad del combustible de las mezclas preparadas y sometidas a diferentes tiempos de almacenamiento durante el desarrollo de este trabajo científico, son los siguientes:

II.3.1.1. Densidad. (UNE-EN ISO 3675; ASTM D 1298) ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$): Situar una probeta de vidrio en lugar protegido de corrientes de aire y donde la temperatura ambiente no varíe en más de 2 °C durante el tiempo de ensayo; verter en ella la muestra a una temperatura lo más próxima posible a la del ensayo. Introducir un termómetro (IP 39C, IP 64C/ ASTM 12C) en la muestra y agitar combinando movimientos verticales y de rotación para conseguir una temperatura y una densidad uniformes en toda la muestra contenida en la probeta. Anotar la temperatura con aproximación de 0,1 °C y retirar el termómetro.

Introducir el areómetro de vidrio, graduado, de rango adecuado a la densidad que presentan las muestras a ensayar (ISO 649-1; ASTM E 100), e imprimiéndole un ligero giro, soltarlo dejándolo flotar libremente, separado de las paredes de la probeta, hasta que se estabilice su posición. Anotar la lectura del areómetro en el punto en que la superficie principal del líquido corta la escala del areómetro.

A partir del valor de la densidad leído en la escala del aerómetro y el de la temperatura real de la muestra durante ensayo, calcular el correspondiente valor de la densidad a la temperatura de referencia de los productos petrolíferos, 15°C.

II.3.1.2. Transparencia y brillo. (UNE 51-132; ASTM D 4176) (observación visual): Una alícuota de la muestra, a temperatura ambiente, se agita formando un vórtice y se observa si en ella se aprecian gotas de agua decantadas y/o partículas sólidas o semisólidas, lodos o fangos, o bien se aprecia cierta opacidad u opalinidad en la misma.

Igualmente se observará cualquier cambio en el aspecto o coloración inicial que presente el combustible.

II.3.1.3. Color (UNE 51-104-78; ISO 2049; ASTM D 1500) (escala): Medida directa de la coloración que presenta la muestra de combustible frente a la que presentan los patrones de color ISO 2049 y/o ASTM D 1500. La medición se efectúa con un colorímetro AUTOCOLOR de Grabner Scientific calibrado para ello. Se compara el color de la muestra con los colores patrones para apreciar con cual de ellos es coincidente; el número del cristal patrón con el que coincide el color de la muestra será el color ISO o ASTM de ésta.

II.3.1.4. Viscosidad. (UNE-EN ISO 3104/AC; ASTM D445) ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$): Medida del tiempo de fluencia, a 40 °C, de un volumen determinado de muestra por el capilar de un viscosímetro de vidrio Canon-Fenske, serie 75, de flujo inverso (ASTM D

446), con certificado de calibración a varias temperaturas. Las constantes de los viscosímetros se comprueban periódicamente empleando para ello patrones de viscosidad cinemática, de matriz análoga a las muestras a ensayar, certificados de acuerdo con lo establecido en las normas ASTM D 445 y D 446.

El viscosímetro cargado con la muestra se introduce en un baño termostático a 40° C, provisto de un sistema de regulación de la temperatura de modo que ésta no varíe en más de $\pm 0,02$ °C en cualquier punto del mismo; se deja en el baño el tiempo suficiente para que la muestra alcance la temperatura a la cual se quiere determinar su viscosidad. La viscosidad cinemática a esa temperatura será el producto del tiempo de fluencia (segundos) por la constante de calibración ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) y se expresa en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ o cSt.

II.3.1.5. Punto de inflamación. (UNE-EN ISO 2719; ASTM D-93) (°C): Para la determinación del punto de inflamación mínimo en vaso cerrado Pensky-Martens la muestra debe de estar inicialmente a unos 28 °C por debajo del punto de inflamación esperado y debe anotarse el valor de la presión atmosférica ambiente en las cercanías del aparato en el momento del ensayo.

La medición del punto de inflamación mínimo en vaso cerrado Pensky-Martens se ha efectuado utilizando un equipo automático ISL FP93 5G2, calibrado con materiales de referencia de matriz análoga a las muestras ensayadas y de punto de inflamación conocido, con un intervalo de confianza del 95 %.

Se llena el vaso de ensayo con una alícuota de la muestra hasta el nivel indicado en él. Encendida una llama piloto y agitando uniformemente la muestra, ésta se somete a un calentamiento gradual, de modo que la velocidad a la que se incrementa su temperatura cumpla las condiciones establecidas.

El punto o temperatura de inflamación mínimo, en vaso cerrado, de la muestra será la que marque la sonda de temperatura en el momento en que, interrumpida momentáneamente la agitación, la mezcla vapores de muestra/ aire se

inflame al ponerse en contacto con la llama piloto, después de efectuar su corrección a la presión atmosférica normal.

II.3.1.6. Punto de enturbiamiento. (UNE-EN 23015; ASTM D-2500) (°C): Llevar la muestra a una temperatura entre 49 °C y (P. Enturbiamiento esperado + 14°C), eliminar cualquier resto de humedad de la muestra y verter una alícuota de ella en el tubo de ensayo hasta la marca de enrase del mismo. Colocar el tapón con el termómetro en el tubo de ensayo; introducirlo, pero no directamente, en un baño de enfriamiento. Bajo condiciones especificadas y a una velocidad determinada, enfriar la muestra y examinarla periódicamente. Anotar la temperatura a la que se forman los primeros cristales de parafinas y aparece una *nube* en el fondo del tubo de ensayo alrededor del bulbo del termómetro como *Punto de enturbiamiento* de la muestra, con aproximación de 1 °C, que se confirma al continuar enfriando.

La medición se ha efectuado utilizando un equipo automático ISL CPP 97-2 y de un criostato JULABO FP 88- MV, capaz de enfriar, y mantener, la temperatura del líquido del baño hasta – 80 °C.

La calibración del equipo se efectúa con materiales de referencia de matriz análoga a las muestras ensayadas y de punto de enturbiamiento conocido, con un intervalo de confianza del 95 %.

II.3.1.7. Punto de obstrucción del filtro en frío. (UNE-EN 116; ASTM D 6371) (°C): Filtrar 50 ml de muestra, a temperatura ambiente, a través de un papel de filtro seco y recogerlos en el tubo de ensayo del equipo. Introducir en el tubo de ensayo el tubo pipeta con el elemento filtrante y la sonda de temperatura; situar el conjunto en el baño refrigerante regulado a una temperatura de - 34± 0,5 °C.

Enfriar la muestra bajo las condiciones prescritas y aspirarla en la pipeta con vacío controlado, a través del filtro metálico, a intervalos de 1 °C por debajo de la temperatura inicial de la muestra; medir el tiempo necesario para llenar el volumen

de la pipeta del elemento filtrante y comprobar si el combustible, aspirado a través del filtro, retorna completamente al tubo de ensayo.

Repetir esa operación hasta que o bien el tiempo necesario para llenar el bulbo de la pipeta sea mayor de 60 segundos, o no todo el combustible aspirado a través del filtro retorna al tubo de ensayo, antes de que la temperatura de la muestra se haya enfriado un 1 °C más.

** Anotar como punto de obstrucción del filtro en frío la temperatura observada al empezar el último filtrado.

La medición se ha efectuado utilizando un equipo automático ISL CPP 97-2 y de un criostato JULABO FP 88- MV, capaz de enfriar, y mantener, la temperatura del líquido del baño hasta – 80 °C.

La calibración del equipo se efectúa con materiales de referencia de matriz análoga a las muestras ensayadas y de punto de obstrucción del filtro en frío conocido, con un intervalo de confianza del 95 %.

II.3.1.8. Contenido de agua. (UNE-EN ISO 12937; ASTM D 6304) (mg.kg⁻¹):

Determinación coulométrica del agua presente en la fase combustible de las mezclas combustible– agua (Hoyt, 1969). El punto final es detectado electrométicamente y se corresponde con la presencia de un exceso de yodo libre, una vez valorada toda el agua. Estequiométricamente, 1 mol de agua se corresponde con 1 mol de yodo, de forma que 1 mg de agua equivale a una carga de 10,71 culombios por lo que el contenido de agua de la muestra se determina midiendo la cantidad de corriente necesaria para producir el yodo libre, de acuerdo con la Ley de Faraday.

La medición se ha efectuado utilizando un equipo automático Cou-Lo Compact de G. R. Scientific; su calibración se efectúa con dos materiales de referencia, de matriz análoga a las muestras ensayadas y de diferente contenido de agua, con un intervalo de confianza del 95 %.

II.3.1.9. Contenido de agua y sedimentos (UNE 51-083; ASTM D 2709) (% v/v):

Determinación volumétrica del contenido de agua libre y sedimentos, en conjunto, presentes en el combustible, como indicación de la aceptabilidad o no aceptabilidad del producto.

Llevar el recipiente que contiene la muestra, con su contenido, a una temperatura elegida entre 21 y 32 °C hasta que se alcance el equilibrio; mantener constante la temperatura del producto durante el ensayo.

Homogeneizar muy bien la muestra en el propio recipiente. Dos tubos de centrifuga cónicos, de dimensiones y forma según especificación (ASTM D 2709), terminado en punta capilar, se llenan hasta el enrase de 100 mL con la muestra, vertiéndola directamente del recipiente de muestra. Situar ambos tubos en dos posiciones opuestas del cabezal oscilante de la centrífuga (ASTM D 2709; UNE 51-083) para equilibrarlos.

Centrifugar a intervalos de 10 minutos, a una velocidad tal que, calculada según la ecuación del punto 4.1 de la norma UNE 51-083 y en función del diámetro de giro de la centrifuga, se proporcione una fuerza centrífuga relativa de 500 a 800 en el extremo de los tubos cuando giran. Transcurrido el periodo de agitación, anotar el volumen de agua y sedimentos decantados en el fondo del tubo de centrifuga con una precisión de 0,005 mL.

Repetir la agitación hasta que el volumen de agua y sedimentos, en conjunto, de dos lecturas consecutivas coincida. Dicha lectura se corresponderá con el porcentaje en volumen de agua y sedimentos en la muestra.

II.3.1.10. Contenido de partículas sólidas. Contaminación total. (UNE-EN ISO 12662) (mg.kg⁻¹):

La determinación gravimétrica del contenido total de partículas sólidas no disueltas presentes en el combustible o contaminación total, se realiza filtrando una determinada masa del combustible (0,250- 0,500 kg), previamente calentada a 40 °C, a través de un filtro de membrana, de 47 mm de diámetro, y de 0,8 µm de tamaño medio de poro, de nitrato de celulosa sin plastificante, a una

determinada presión (2- 5 kPa) y que, previamente, se ha acondicionado para el ensayo.

El arrastre y lavado de las partículas en el vaso y sobre el filtro, se realiza con n-heptano microrfiltrado a través de un filtro de tamaño medio de poro de 0,1 μm ; el filtro se seca a 110 °. Una vez enfriado a T^a ambiente la diferencia de peso (mg) de éste respecto al que presentaba el filtro después de acondicionarlo para el ensayo será la masa de partículas recogidas.

La contaminación total, se expresa como fracción de masa (mg.kg^{-1}), es decir la masa de partículas (mg) de tamaño $\geq 0,8 \mu\text{m}$, recogidas sobre el filtro, por kg de muestra ensayada.

II.3.1.11. Curva de destilación ASTM. (UNE- EN ISO 3405; ASTM D-86)

Los gasóleos pueden ser caracterizados por sus respectivas curvas de destilación en función de la volatilidad de sus componentes. Del estudio de las diferentes secciones de estas curvas se pueden extraer conclusiones con respecto al comportamiento en frío, consumos, emisiones, manejabilidad, etc (Bruno, 2006).

El procedimiento empleado para la realización de la curva de destilación de combustibles objeto de esta tesis será el establecido en las normas UNE-EN ISO 3405 y ASTM D-86; empleándose para ello un destilador automático ISL modelo AD86 5G2; las condiciones de toma de muestra, de preparación del equipo y las operativas durante el ensayo, se corresponden con las establecidas para muestras del grupo 4 en las mencionadas normas.

Se miden 100 mL de muestra, pasarlos al matraz de destilación; destilar la muestra en las condiciones especificadas en el párrafo anterior. Registrar las temperaturas de ebullición correspondientes al punto inicial de ebullición, cada porcentaje de volumen recuperado, punto final de ebullición y medir el residuo de destilación que queda en el matraz una vez finalizada ésta. La corrección de las

temperaturas de ebullición obtenidas a su valor equivalente a la presión atmosférica normal la realiza el equipo automáticamente.

La calibración del equipo se efectúa con materiales de referencia, de matriz análoga a las muestras ensayadas y cuyos valores de los parámetros de la curva de destilación son conocidos, con un intervalo de confianza del 95 %.

II.3.1.12. Índice de cetano (UNE-EN ISO 4264; ASTM D 4737) y Número de cetano (UNE- EN ISO 5165; ASTM D 613):

La determinación de ambos parámetros se realiza mediante una técnica basada en la espectrometría IR con transformada de Fourier (FT-IR), combinada con el tratamiento de los espectros Mid-FTIR obtenidos mediante análisis cluster y multiregresión lineal (MLR).

Se ha empleado para ello un analizador IROX DIESEL de GRABNER INSTRUMENTS, el cual utiliza un modelo matemático patentado basado en los análisis Cluster y MLR mencionados en el párrafo anterior.

A partir de 7,5 mL de muestra se realiza en 3 minutos el espectro FTIR de la misma con una resolución espectral de 4 cm^{-1} que asegura una alta precisión del resultado obtenido. El espectrograma resultante se correlaciona con una matriz de los espectros que presentan los diferentes componentes de los combustibles diesel a distintas concentraciones, almacenados en una biblioteca. De dicha correlación se determina directamente las concentraciones de ciertos componentes de los combustibles diesel (aromáticos, mono y polinucleares, mejorador de la ignición), así como propiedades más complejas: Índice y Número de cetano.

La calibración del equipo se efectúa con materiales de referencia, de matriz análoga a las muestras ensayadas y con valores de índice de cetano y número de cetano conocidos, con un intervalo de confianza del 95 %.

II.3.1.13. Contenido en azufre. (mg.kg^{-1}) (UNE 51-215-87; ASTM D 1552):

La combustión en atmósfera rica en oxígeno extrapuro de una muestra del combustible y la posterior determinación del dióxido de azufre originado en la misma, mediante una célula de IR, permite evaluar el contenido de azufre de la muestra por interpolación sobre la recta de calibrado realizada previamente al ensayo.

El equipo utilizado es un analizador LECO SC-144DR. Para su calibración se emplean patrones de matriz análoga a las muestras a ensayar. Los patrones utilizados cubren el rango de 10 a 500 mg.kg^{-1} de azufre para el gasóleo de automoción y de 100 a 2000 mg.kg^{-1} , para el combustible de calefacción.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.1. GASÓLEO A Y SUS MEZCLAS.

III.1.1. Densidad a 15°C (UNE EN ISO 3675).

Se ha estudiado *la variación experimentada por la densidad con el porcentaje de agua de las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año)*; para ello en primer lugar se ha procedido a representar gráficamente los valores de densidad obtenidos frente al % de agua contenido en las mismas.

La medida de la densidad implica la medida simultánea de la temperatura a la cual tiene lugar el ensayo y la correspondiente corrección de la misma para dar su valor a 15°C. Para realizar este cambio se han usado las “ASTM-IP Petroleum Measurement Tables” publicadas por la American Society for Testing Materials.

La tabla siguiente recoge los valores de densidad obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 20 .- Densidad de las muestras en función del porcentaje de agua en ellas.

DENSIDAD (kg m ⁻³)											
0A		1A		2A		3A		4A		5A	
0A1	840,0	1A1	839,9	2A1	841,2	3A1	841,3	4A1	842,9	5A1	842,9
0A2	840,1	1A2	840,2	2A2	842,5	3A2	842,7	4A2	843,5	5A2	843,9
0A3	840,1	1A3	840,3	2A3	842,9	3A3	843,0	4A3	843,5	5A3	843,5
0A4	840,2	1A4	840,8	2A4	843,4	3A4	843,4	4A4	843,5	5A4	843,6
0A5	840,5	1A5	841,0	2A5	843,8	3A5	843,8	4A5	843,9	5A5	844,0
0A6	841,6	1A6	843,8	2A6	843,9	3A6	844,0	4A6	844,2	5A6	844,2

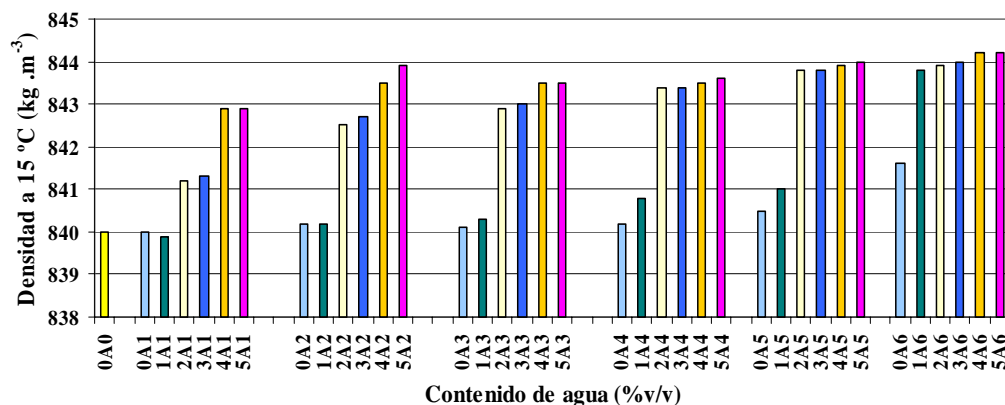


Figura 66.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

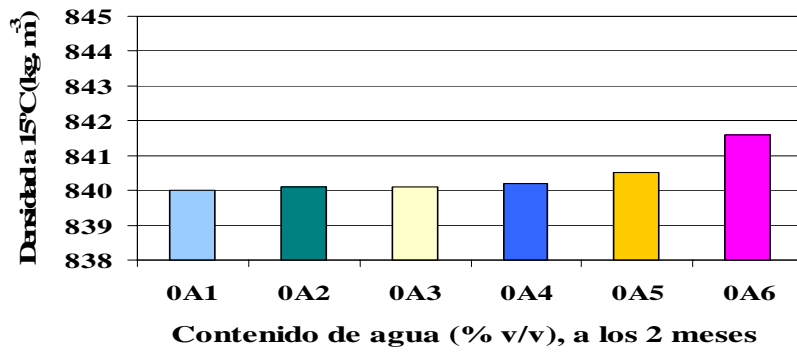


Figura 67.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos dos meses del tiempo de estudio.

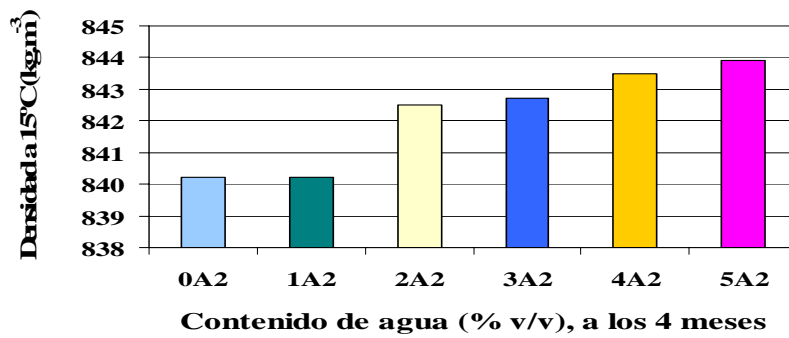


Figura 68.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos cuatro meses del tiempo de estudio

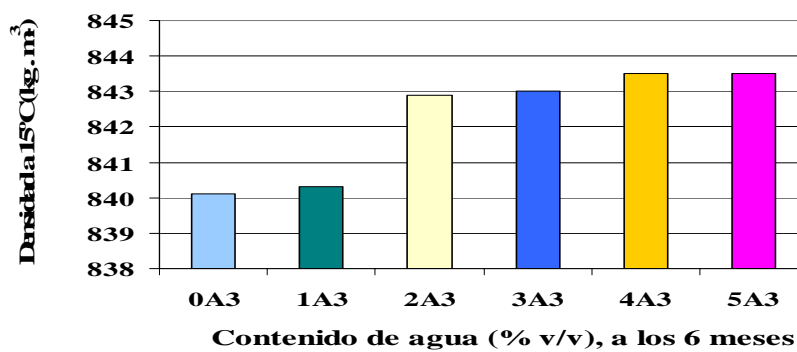


Figura 69.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos seis meses del tiempo de estudio.

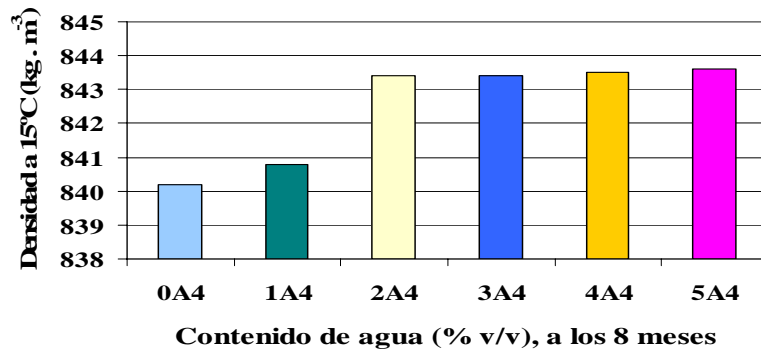


Figura 70.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos ocho meses del tiempo de estudio.

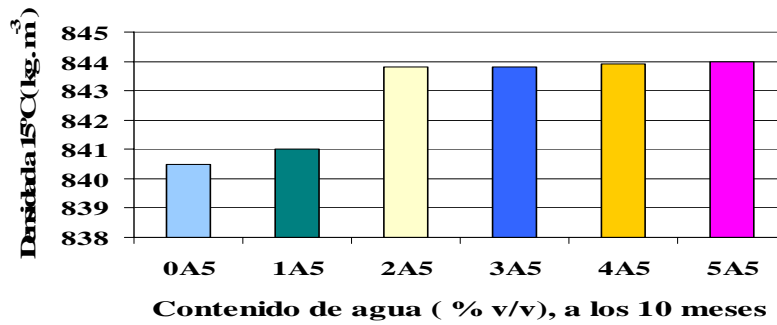


Figura 71.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos diez meses del tiempo de estudio.

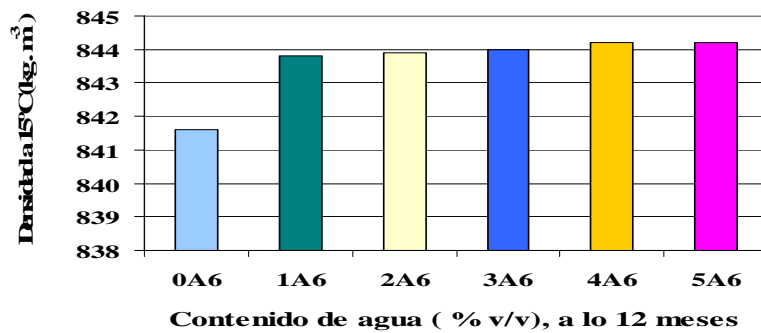


Figura 72.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos doce meses, tiempo total fijado para el estudio.

La densidad a 15 °C, para gasóleo de automoción clase A (España) tiene que estar comprendida entre 820 y 845 kg m⁻³ (R.D. 1700/2003 // R.D. 61/2006). El valor obtenido para la densidad a 15 °C del gasóleo A a partir del cual se han preparado las distintas mezclas ha sido de 840,0 kg m⁻³.

Al estudiar la gráfica (densidad / % agua) y sus ampliaciones parciales observamos que los valores de la densidad del gasóleo en las mezclas, sea cual sea el % de agua que contengan, es mayor que la del gasóleo A a partir del cual se han realizado dichas mezclas.

Según los resultados obtenidos podemos concluir que la densidad varía con la cantidad de agua en la mezcla, y crece a medida que aumenta ésta.

La densidad puede aumentar debido a un incremento en la concentración de hidrocarburos aromáticos, más densos que el resto de hidrocarburos, aunque este factor no parece ser el más probable dado que las muestras se almacenan a temperatura ambiente. El aumento de densidad puede también deberse al aumento de las partículas en suspensión que incrementan la capacidad de emulsión del gasóleo con agua.

Como se puede observar en las gráficas, a pesar de producirse un incremento en la densidad de las muestras de estudio, ***ningún valor sale fuera de los límites establecidos en la legislación vigente.***

Se ha estudiado también la variación experimentada por la densidad con el tiempo de almacenamiento; para ello se ha procedido a representar gráficamente los valores de densidad obtenidos frente al tiempo para las distintas muestras.

La tabla siguiente recoge los valores de densidad obtenidos para cada muestra en función del tiempo transcurrido y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 21 .- Densidad de las muestras en función del tiempo de almacenamiento.

DENSIDAD (kg m ⁻³)											TIEMPO (meses)	
0A1	840,0	0A2	840,1	0A3	840,1	0A4	840,2	0A5	840,5	0A6	841,6	2
1A1	839,9	1A2	840,2	1A3	840,3	1A4	840,8	1A5	841,0	1A6	843,8	4
2A1	841,2	2A2	842,5	2A3	842,9	2A4	843,4	2A5	843,8	2A6	843,9	6
3A1	841,3	3A2	842,7	3A3	843,0	3A4	843,4	3A5	843,8	3A6	844,0	8
4A1	842,9	4A2	843,5	4A3	843,5	4A4	843,5	4A5	843,9	4A6	844,2	10
5A1	842,9	5A2	843,9	5A3	843,5	5A4	843,6	5A5	844,0	5A6	844,2	12

Al estudiar la gráfica (densidad / tiempo de almacenamiento) observamos que los valores de la densidad del gasóleo, a partir del cual se han preparado las mezclas, manifiestan una clara tendencia a aumentar con el tiempo de almacenamiento.

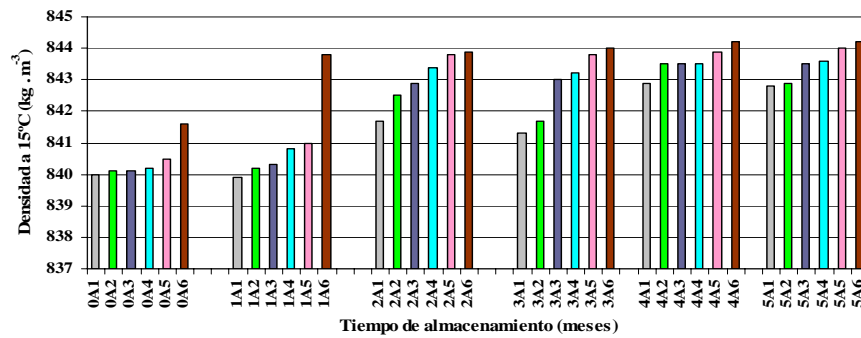


Figura 73.- Densidad frente al tiempo de almacenamiento para las distintas mezclas.

Así mismo, la observación de la gráfica anterior permite constatar que *la densidad aumenta con el tiempo de almacenamiento en todas las mezclas estudiadas independientemente del porcentaje de agua presente en las mismas*; este hecho es visualmente más claro en la observación de las ampliaciones parciales de la figura anterior:

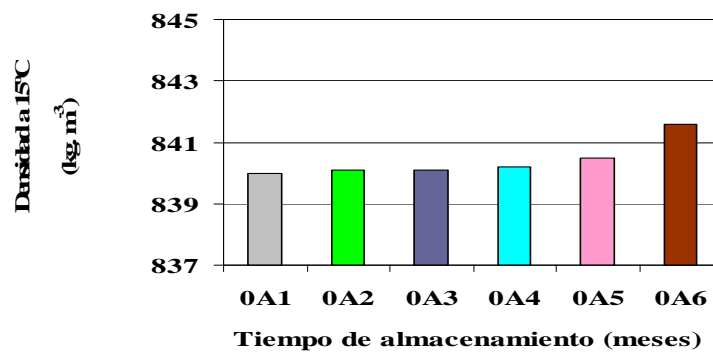


Figura 74.- Densidad de la muestra de gasóleo frente al tiempo de almacenamiento.

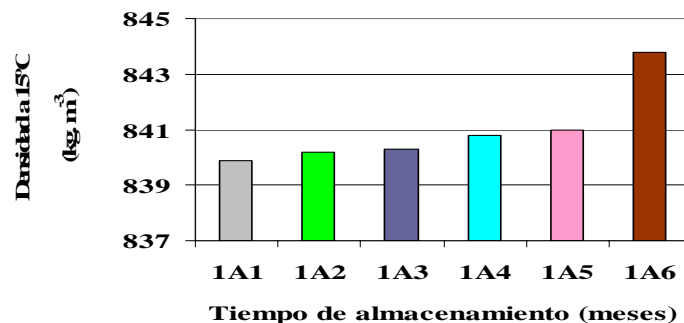


Figura 75.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 10 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

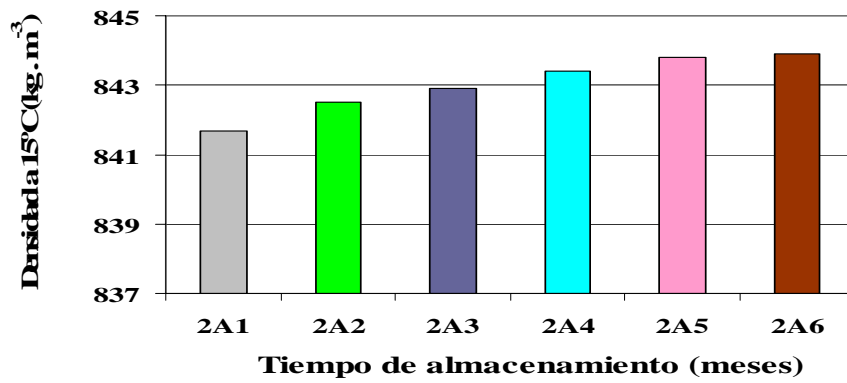


Figura 76.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 20 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

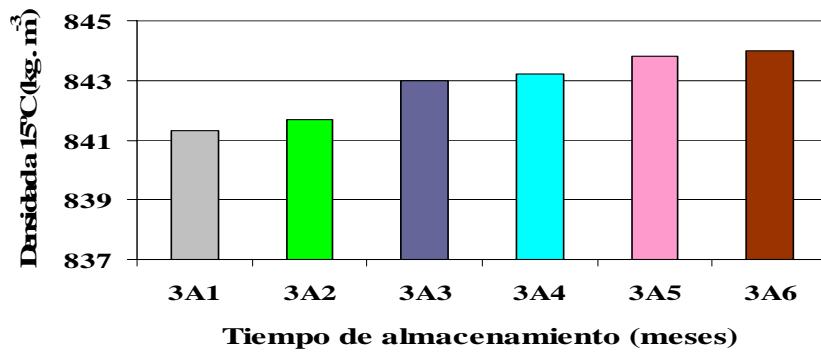


Figura 77.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 30 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

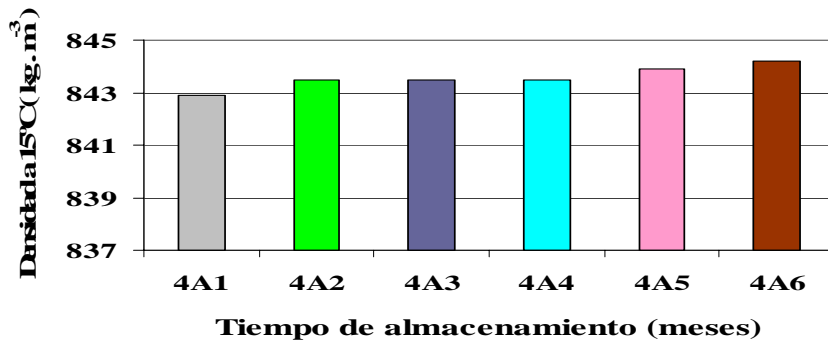


Figura 78.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 40 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

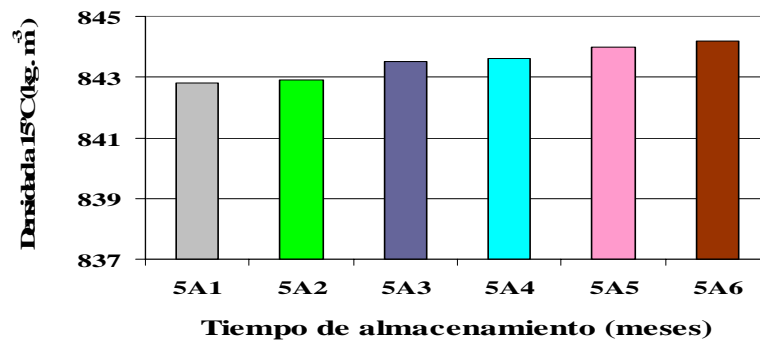


Figura 79.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 50 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

El estudio permite afirmar que *La densidad depende de la proporción de agua en la mezcla, crece a medida que aumenta la proporción de ésta y aumenta conforme transcurre el tiempo de almacenamiento.*

Los resultados guardan relación con los presentados en trabajos similares: Marvan, A. y Kolesnikov, 2007, estudiaron la evolución con el tiempo de gasóleos rusos obtenidos por mezcla de distintas corrientes de destilación y conversión, concluyendo que la densidad sufre un ligero incremento con el tiempo de almacenamiento.

Muoni et al, en 2007; estudiaron la variación de la densidad del gasóleo durante tres años consecutivos y no observaron una variación significativa de la misma a lo largo de los tres años que duró el estudio, esto se corresponde con los datos obtenidos del estudio de la muestra 0A.

III.1.2. Transparencia y brillo (ASTM D 4176).

El término transparencia y brillo según ASTM D 4176, se refiere a la ausencia de turbidez o partículas visibles en el seno del combustible.

En la observación de las muestras objeto de estudio a lo largo del periodo de tiempo marcado para el mismo constatamos que *el color se intensificó con el paso del tiempo y ninguna de las muestras presenta turbidez.*



Se observa en *las muestras formadas por mezclas de gasóleo con agua en distintas proporciones que todas ellas, con independencia del % de agua, presentan, a partir del cuarto mes, en la interfase agua/gasoil una banda de color claro y muy fina con aspecto de limo.*

III.1.3. Color (ASTM D 1500).

La determinación del color en los productos petrolíferos es utilizada como control de calidad de procesos y productos, sirve de indicador del grado de refinamiento del producto, de la contaminación, degradación u oxidación del diesel.

El color para un gasóleo de automoción se especifica por la norma ASTM D1500 estableciéndose una valoración óptica sobre una escala de tonos amarillos. El valor máximo alcanzado, al final del período de estudio, es de 1,5. Las especificaciones recogidas en la legislación admiten un valor máximo de 2. *Se ha estudiado la evolución del color en las muestras objeto de estudio con el tiempo de almacenamiento y el % de agua contenido en las mismas.* La tabla siguiente recoge los valores obtenidos para el color ASTM en cada muestra y el código de colores utilizado en las representaciones gráficas.

Tabla 22 .- Color ASTM

COLOR ASTM												
0A		1A		2A		3A		4A		5A		
0A1	1,0	1A1	1,0	2A1	1,0	3A1	1,0	4A1	1,0	5A1	1,0	2
0A2	1,0	1A2	1,0	2A2	1,0	3A2	1,0	4A2	1,0	5A2	1,0	4
0A3	1,0	1A3	1,0	2A3	1,0	3A3	1,0	4A3	1,0	5A3	1,0	6
0A4	1,5	1A4	1,5	2A4	1,5	3A4	1,5	4A4	1,5	5A4	1,5	8
0A5	1,5	1A5	1,5	2A5	1,5	3A5	1,5	4A5	1,5	5A5	1,5	10
0A6	1,5	1A6	1,5	2A6	1,5	3A6	1,5	4A6	1,5	5A6	1,5	12

Si observamos la siguiente figura, podemos concluir que la proporción de agua en las mezclas con gasóleo A no tiene influencia sobre el color a lo largo de todo el tiempo en que se desarrolla el estudio: que se disuelva o emulsione más o menos agua en el gasóleo no parece que tenga que estar relacionado con las reacciones de degradación responsables del cambio de color.

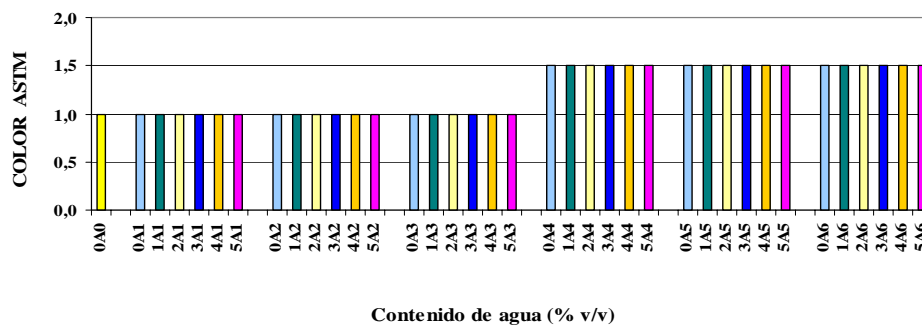


Figura 80.- Color ASTM frente al % agua contenido en las muestras durante el tiempo total de estudio.

La observación de la gráfica anterior muestra que *la evolución del color no depende del contenido de agua en la mezcla.*

Distintos trabajos de investigación sobre el tema postulan que la intensificación del color con el tiempo de almacenamiento se relaciona con reacciones de degradación del combustible, sobre todo por la presencia de compuestos de ciertos heteroátomos. Después de ciertos procesos de refinado, como el craqueo catalítico, se pueden encontrar compuestos con nitrógeno, como por ejemplo indoles y pirroles. En los gasóleos, esto se traduce en una mayor inestabilidad de los mismos durante su almacenamiento, aumento de coloración, formación de gomas, etc. Wauquier, 2004; Beaver, et al., 1991.

El color de un combustible nuevo depende del producto de partida utilizado en la fabricación del mismo, por tanto no se puede tomar como una medida de su calidad, pero la evolución con el tiempo hacia colores más oscuros nos habla de cambios químicos en el seno del combustible. Así cuanto más se degrada un combustible más oscuro se vuelve, Batts y Fathoni, 1991.

Derst, 1994; estudia mecanismos de envejecimiento en destilados medios y constata que se produce un cambio de color en los mismos con el tiempo de almacenamiento, asociándolo a la primera etapa de la formación de sedimentos.

Bergeron et al.,1999, constataron el cambio de color con el tiempo de almacenamiento en la fracción diesel obtenida por hidrocraqueo desde un tono claro y transparente hasta un tono marrón oscuro. Establecen que si bien el color no afecta al rendimiento del combustible no es deseable ya que el consumidor tiende a asociarlo con una baja calidad del mismo.

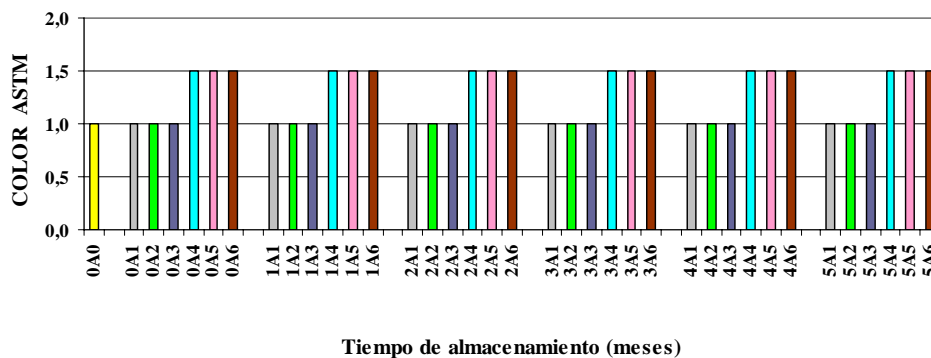


Figura 81.- Color ASTM frente al tiempo total de almacenamiento para las distintas mezclas.

En todos los casos estudiados el color permanece constante durante la mitad del tiempo estipulado para el estudio, un año; aumenta a partir del sexto mes y vuelve a mantenerse en un valor constante hasta transcurrido el tiempo total de estudio.

Trabajos recientes postulan la determinación espectrofotométrica del color frente a la colorimétrica como medio de evitar los posibles errores inherentes al operador, Alves Santana et al., 2007.

III.1.4. Viscosidad cinemática a 40 °C (UNE EN ISO 3104).

Se ha estudiado *la variación experimentada por la viscosidad cinemática a 40 °C con el porcentaje de agua contenido en las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año)*; para ello se ha procedido a representar gráficamente los valores de viscosidad cinemática obtenidos en mm² s⁻¹ (centiStokes) frente al contenido de agua, a lo largo del tiempo de estudio.

La tabla siguiente recoge los valores de la viscosidad cinemática a 40 °C obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las representaciones gráficas.

Tabla 23.- Viscosidad cinemática a 40 °C.

VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40°C (mm ² s ⁻¹)												
0A		1A		2A		3A		4A		5A		
0A1	2,33	1A1	2,34	2A1	2,34	3A1	2,33	4A1	2,34	5A1	2,34	2
0A2	2,34	1A2	2,36	2A2	2,46	3A2	2,48	4A2	2,48	5A2	2,49	4
0A3	2,37	1A3	2,37	2A3	2,53	3A3	2,56	4A3	2,67	5A3	2,68	6
0A4	2,43	1A4	2,48	2A4	2,54	3A4	2,59	4A4	2,68	5A4	2,71	8
0A5	2,47	1A5	2,49	2A5	2,55	3A5	2,62	4A5	2,70	5A5	2,70	10
0A6	2,61	1A6	2,61	2A6	2,63	3A6	2,66	4A6	2,71	5A6	2,71	12

En la gráfica siguiente y sus correspondientes ampliaciones parciales se observa que *a los dos meses de almacenamiento todas las muestras, con diferente porcentaje de agua, presentan prácticamente la misma viscosidad*. A partir del cuarto mes se aprecia que a mayor proporción de agua mayor es la viscosidad.

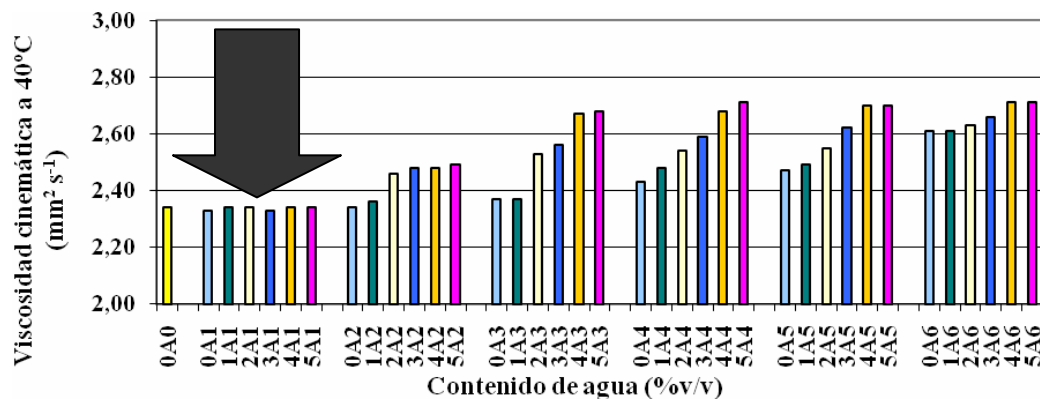


Figura 82.-Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

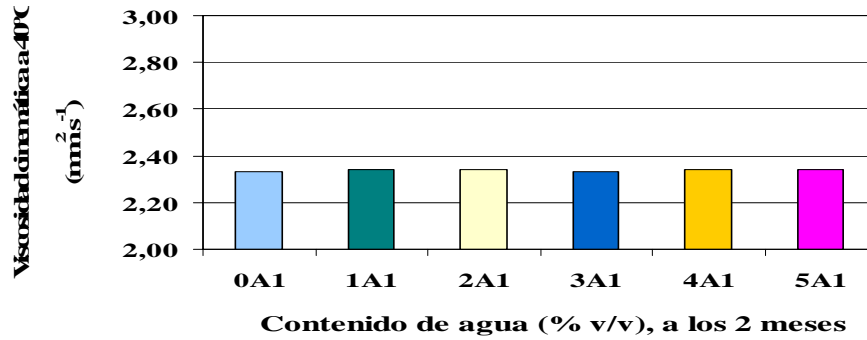


Figura 83.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos dos meses del tiempo de estudio.

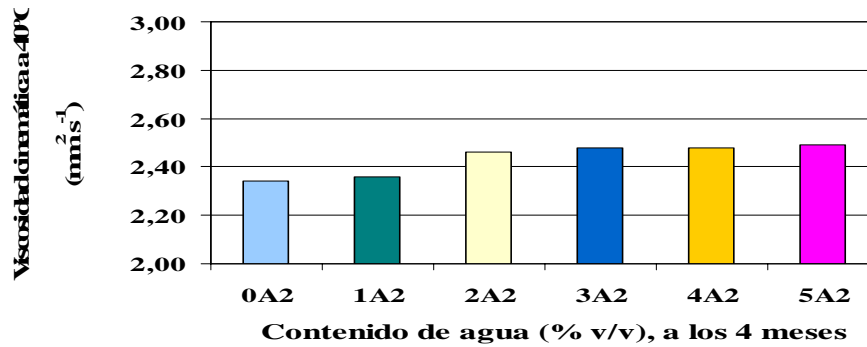


Figura 84.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos cuatro meses del tiempo de estudio.

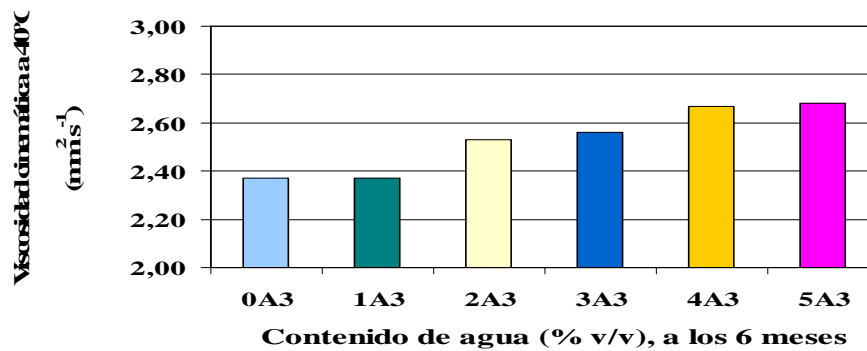


Figura 85.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos seis meses del tiempo de estudio.

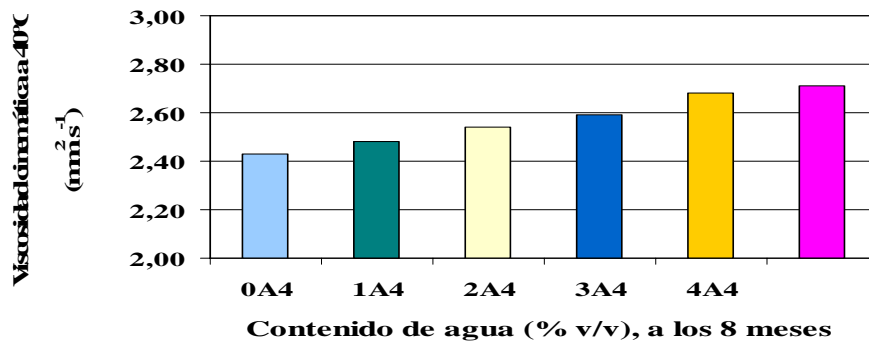


Figura 86.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos ocho meses del tiempo de estudio.

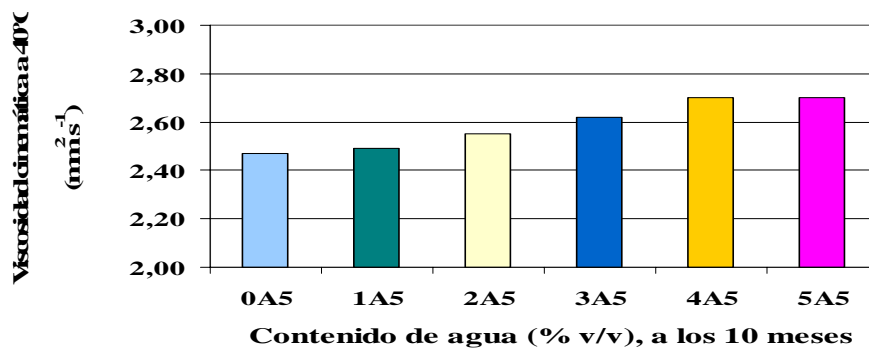


Figura 87.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos diez meses del tiempo de estudio.

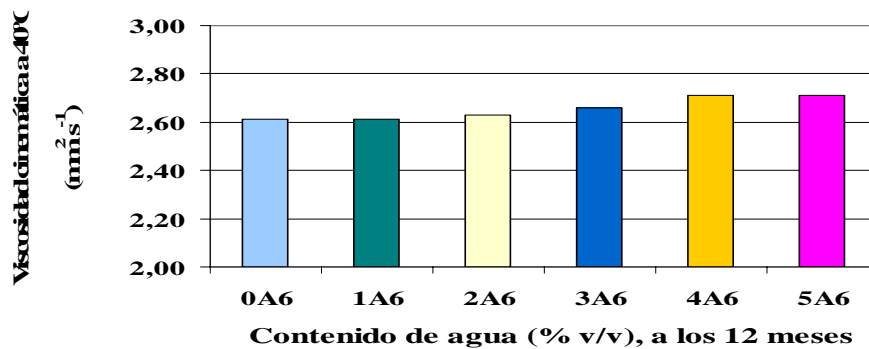


Figura 88.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras completado el tiempo de estudio.

Se ha estudiado la variación experimentada por la viscosidad cinemática a 40 °C con el tiempo de almacenamiento; para ello se ha procedido a representar gráficamente los valores de viscosidad cinemática obtenidos en $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ (centistokes) frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos en períodos bimensuales hasta alcanzar el año.

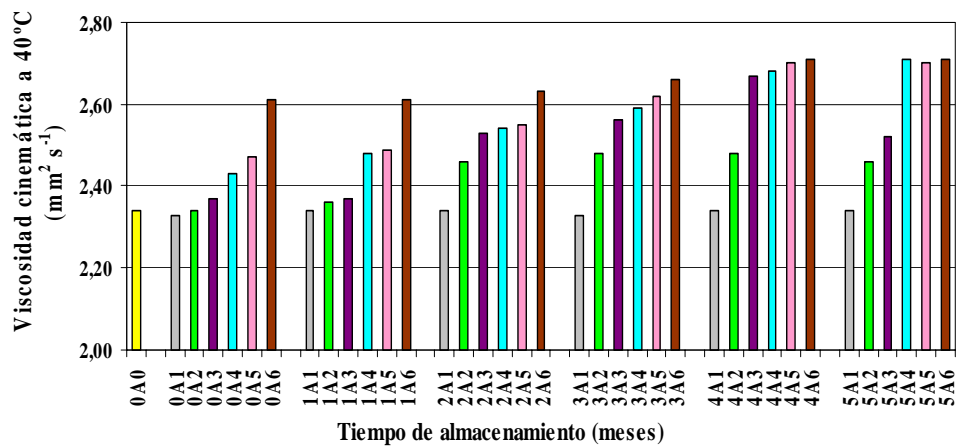


Figura 89.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al tiempo de almacenamiento durante el tiempo total de estudio.

Al estudiar la gráfica (viscosidad cinemática a 40 °C / tiempo de almacenamiento) y sus ampliaciones parciales observamos que los valores de la viscosidad cinemática a 40 °C del gasóleo en las mezclas, sea cual sea el % de agua que contengan, es mayor que la del gasóleo (0A0) a partir del cual se han realizado dichas mezclas: $2,34 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (centiStokes).

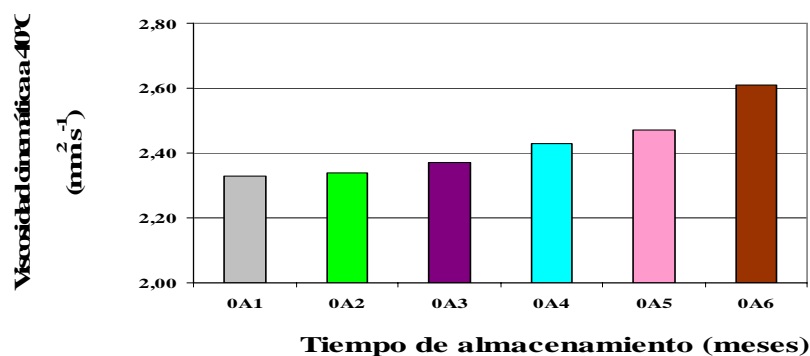


Figura 90.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo frente al tiempo de almacenamiento.

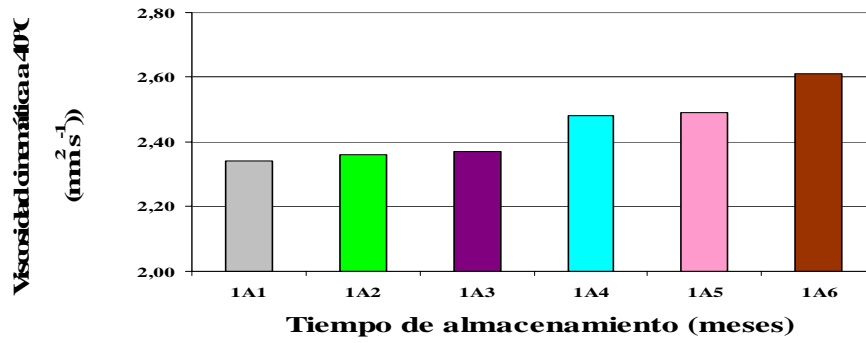


Figura 91.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 10 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

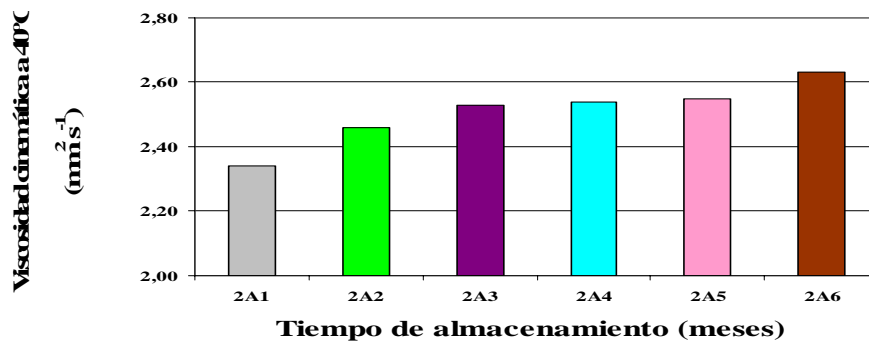


Figura 92.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 20 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

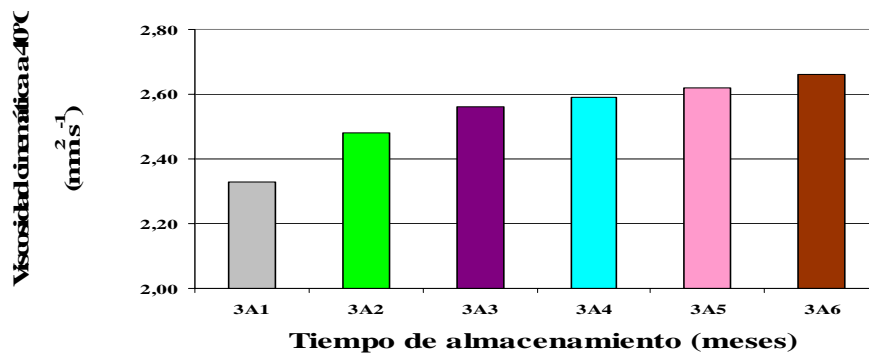


Figura 93.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 30 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

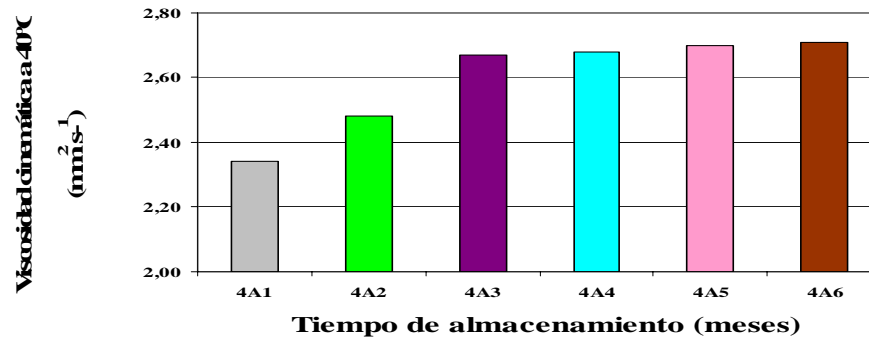


Figura 94.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 40 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

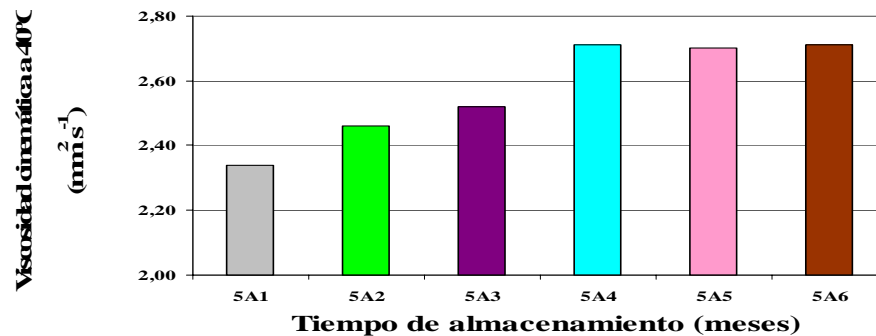


Figura 95.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 50 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

Se aprecia una tendencia al incremento de la viscosidad cinemática con el tiempo de almacenamiento tanto para el gasóleo como para las mezclas del mismo con agua, sea cual sea la proporción de ésta en las mismas.

Estos resultados se corresponden con lo esperado, trabajos de investigación realizados sobre combustibles de destilación directa establecen que la viscosidad muestra una clara tendencia a aumentar con el tiempo de almacenamiento bajo condiciones de degradación oxidativa. Se establece una relación directa de este aumento con la presencia de compuestos toluenoinsolubles de alto tamaño molecular, Hara et al., 1981.

Batts y Fathoni, 1991; realizaron una revisión completa de las causas que pueden afectar a la estabilidad del combustible haciendo especial hincapié en el combustible diesel. La falta de estabilidad se manifiesta con una variación en sus propiedades más significativas como la densidad y la viscosidad y se traduce en un

apreciable cambio de color que se considera como el indicador general de la inestabilidad en el sistema.

Marvan y Kolesnikov, 2007, estudiaron la variación que se produce en las propiedades de combustible diesel de distinta procedencia durante el almacenamiento, encontrando que la viscosidad aumenta durante el primer año en un rango similar al observado en este estudio.

A lo largo del estudio y como se refleja tanto en tablas como en figuras, el cambio de viscosidad, en general, es apreciable. Debemos resaltar, sin embargo, que en ningún caso los valores obtenidos dejan de encontrarse en el intervalo fijado por la especificación sobre calidad de gasóleo de automoción para este parámetro, cuyos límites se encuentran entre 2,00 y 4,50 mm² s⁻¹ (centiStokes).

III.1.5. Punto de Inflamación (UNE EN ISO 2719).

Se ha estudiado la variación experimentada por el punto de inflamación con el porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento; para ello se ha procedido a determinar el punto de inflamación de cada una de las muestras a lo largo del tiempo marcado para el estudio. Para realizar esta determinación se han seguido escrupulosamente las indicaciones de la norma UNE EN ISO 2719: método Pensky-Martens en vaso cerrado.

El punto de inflamación se expresa en °C y los distintos valores obtenidos a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas se representan frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

La legislación establece para gasóleo de automoción clase A un valor mínimo para el punto de inflamación de 55°C y unas condiciones de ensayo referenciadas en la norma bajo la cual se ha procedido a su realización.

El valor obtenido para el *punto de inflamación para el gasóleo A (0A0) antes de su mezcla con distintos porcentajes de agua fue de 67°C.*

La tabla siguiente recoge los valores del punto de inflamación obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 24.- Punto de inflamación de las muestras.

PUNTO DE INFLAMACIÓN (°C)												
0A		1A		2A		3A		4A		5A		
0A1	67	1A1	68	2A1	67	3A1	67	4A1	67	5A1	67	2
0A2	67	1A2	67	2A2	67	3A2	67	4A2	67	5A2	67	4
0A3	67	1A3	67	2A3	67	3A3	68	4A3	68	5A3	67	6
0A4	66	1A4	67	2A4	67	3A4	67	4A4	66	5A4	68	8
0A5	67	1A5	67	2A5	67	3A5	67	4A5	66	5A5	66	10
0A6	67	1A6	67	2A6	67	3A6	67	4A6	67	5A6	67	12

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del punto de inflamación de las muestras frente al contenido de agua en las mismas durante el tiempo total de estudio y en los sucesivos períodos marcados para el mismo.

El estudio de las representaciones gráficas constata que *el punto de inflamación se ha mantenido en un valor prácticamente constante* a lo largo del tiempo establecido para la realización del estudio con independencia del porcentaje

de agua en las mezclas. *La pequeña variación observada no es lo suficientemente significativa como para establecer una tendencia.*

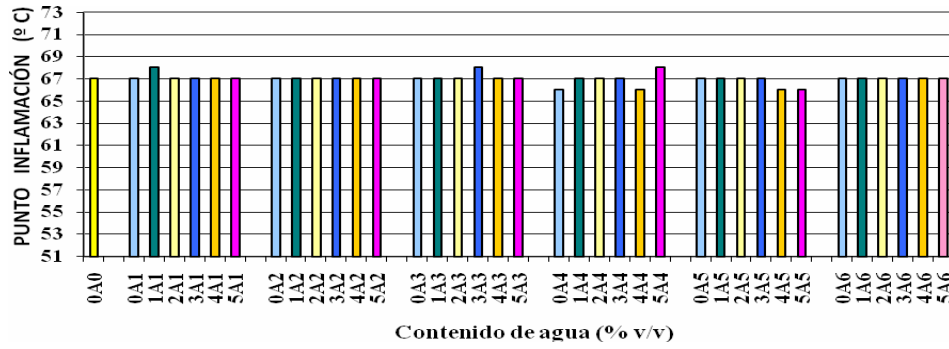


Figura 96.- Punto de inflamación frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

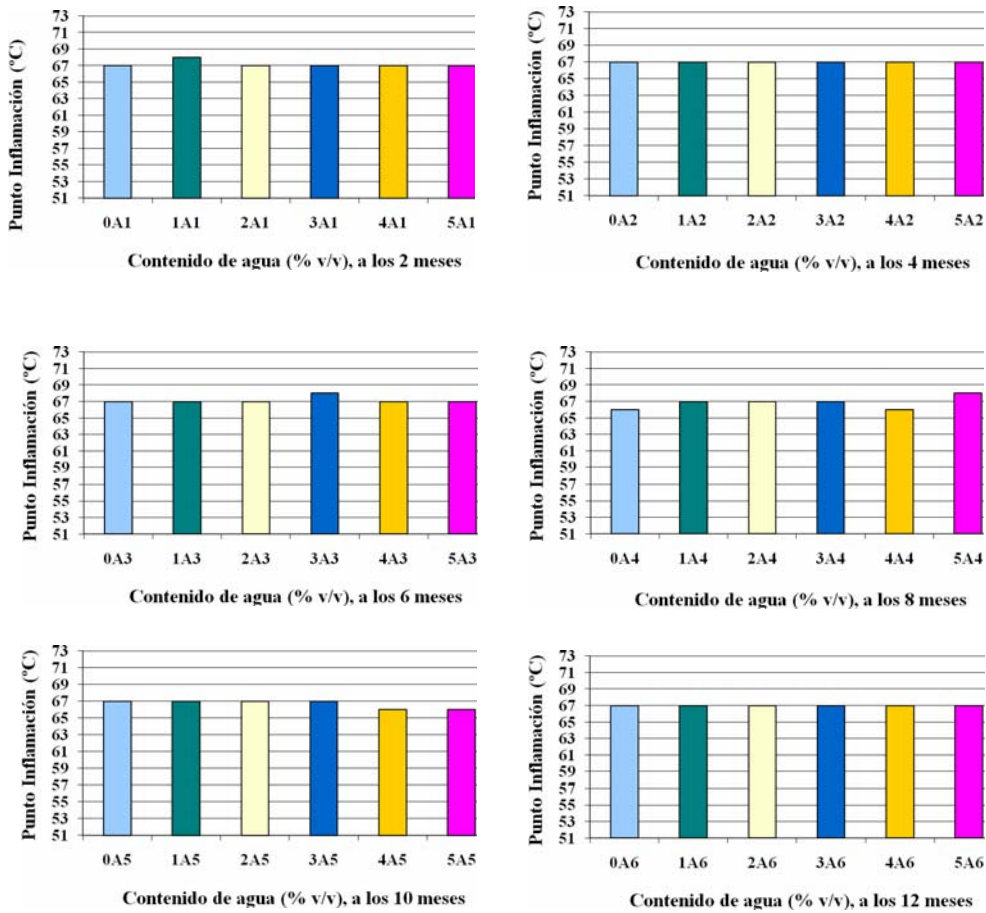


Figura 97.- Punto de inflamación frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del punto de inflamación de las muestras frente al tiempo de almacenamiento.

Figura 98.- Punto de inflamación frente al tiempo de almacenamiento.

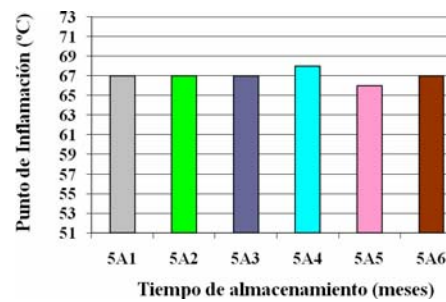
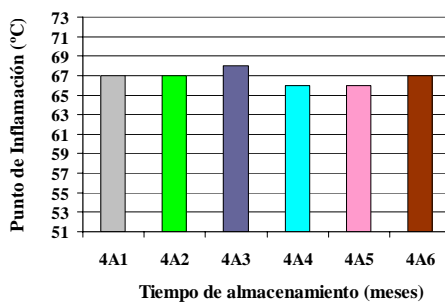
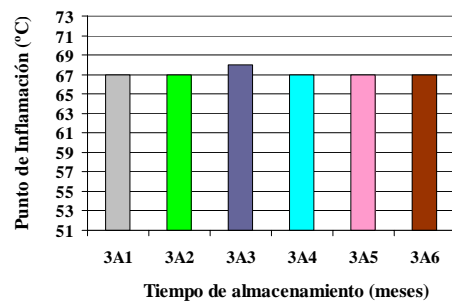
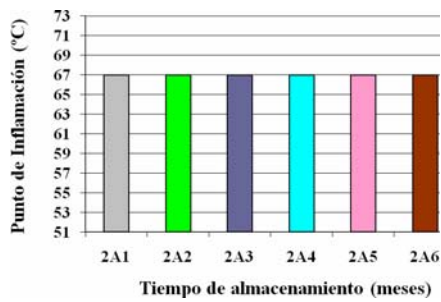
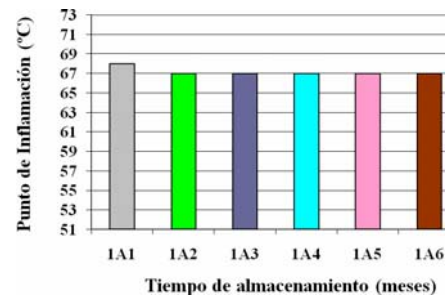
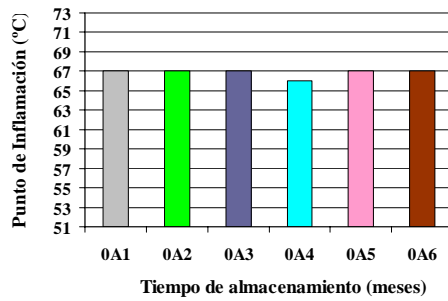
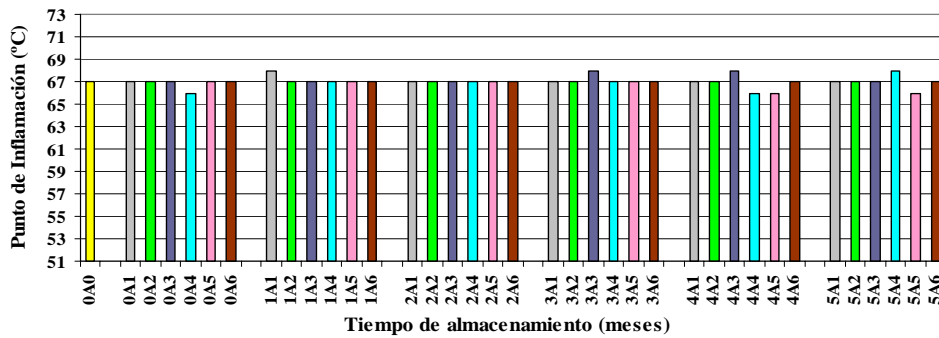


Figura 99.- Punto de inflamación frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

El estudio de las representaciones gráficas constata que *el punto de inflamación se ha mantenido en un valor prácticamente constante en todas las*

muestras a lo largo del tiempo establecido para la realización del estudio. La pequeña variación registrada en alguna de las muestras con el tiempo no es significativa ya que se encuentra dentro de los límites de precisión establecidos por la norma.

El conocimiento del punto de inflamación es un factor crítico de seguridad para el manejo y almacenamiento de cualquier líquido inflamable. Un punto de inflamación demasiado alto puede conllevar problemas de encendido o combustión incompleta, mientras uno muy bajo puede ocasionar ignición prematura. (Collier, 1998)

Esto parece no avalar lo enunciado en el trabajo publicado por Marvan en 2007 donde se establecía un ligero aunque significativo aumento del punto de inflamación del gasóleo con el tiempo y, sin embargo, está de acuerdo con los resultados expuestos en el trabajo publicado por Muoni et al, en 2007, que tras estudiar la variación del punto de inflamación del gasóleo durante tres años consecutivos no observaron una variación significativa del mismo durante el primer año de estudio.

III.1.6. Punto de obstrucción de filtros en frío, POFF, (UNE EN 116).

Se ha estudiado la variación experimentada por el punto de obstrucción de filtros en frío con el tiempo de almacenamiento y con el porcentaje de agua de las muestras; para ello se ha procedido a representar gráficamente los valores obtenidos en °C frente al % agua contenida en las mismas a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

El ensayo se ha llevado a cabo según las indicaciones recogidas en la norma UNE EN 116.

La tabla siguiente recoge los valores del punto de obstrucción de filtros en frío obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 25.- Punto de obstrucción de filtros en frío de las muestras.

POFF (°C)												
0A		1A		2A		3A		4A		5A		
0A1	-15	1A1	-7	2A1	-10	3A1	-7	4A1	-7	5A1	-7	2
0A2	-10	1A2	-12	2A2	-10	3A2	-12	4A2	-13	5A2	-12	4
0A3	-13	1A3	-4	2A3	-10	3A3	-10	4A3	-12	5A3	-11	6
0A4	-16	1A4	-15	2A4	-13	3A4	-13	4A4	-13	5A4	-13	8
0A5	-12	1A5	-6	2A5	0	3A5	-5	4A5	-12	5A5	-5	10
0A6	-11	1A6	-10	2A6	-10	3A6	-9	4A6	-10	5A6	-10	12

Dada la alta variabilidad en los mismos se extremaron las comprobaciones rutinarias en cuanto al correcto funcionamiento del equipo empleado en la determinación, se comprobó repetidas veces el buen funcionamiento del mismo empleando para ello patrones certificados.

Es necesario reseñar que el gasóleo de automoción utilizado para el estudio fue recogido durante el período del año que la legislación considera de “invierno”. La legislación establece diferencias en cuanto al valor límite permitido para el punto de obstrucción de filtros en frío según estemos en el período de invierno o de verano, establece tan sólo dos períodos estacionales. En el período de invierno, 1 de octubre a 31 de marzo, el límite está establecido en -10 °C, mientras que en el considerado período de verano, de 1 de abril a 30 de septiembre, el límite se encuentra en 0 °C.

El valor obtenido para el punto de obstrucción de filtros en frío, POFF, para la muestra 0A0: gasóleo de automoción, antes de su mezcla con distintos porcentajes de agua, es un valor que ha sido considerado únicamente para estudiar la variación del mismo en las condiciones fijadas por el estudio, sin tener en cuenta el período

estacional en que nos encontramos en relación a los límites que para este parámetro establece la legislación.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del POFF de las muestras frente al contenido de agua en las mismas durante el tiempo total de estudio y en los sucesivos períodos de estudio.

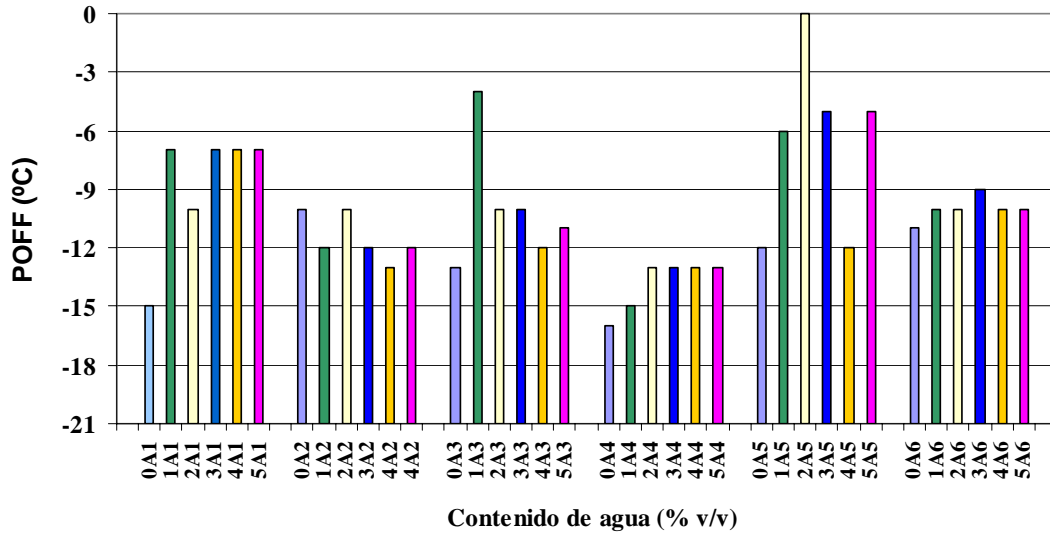


Figura 100.- POFF frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

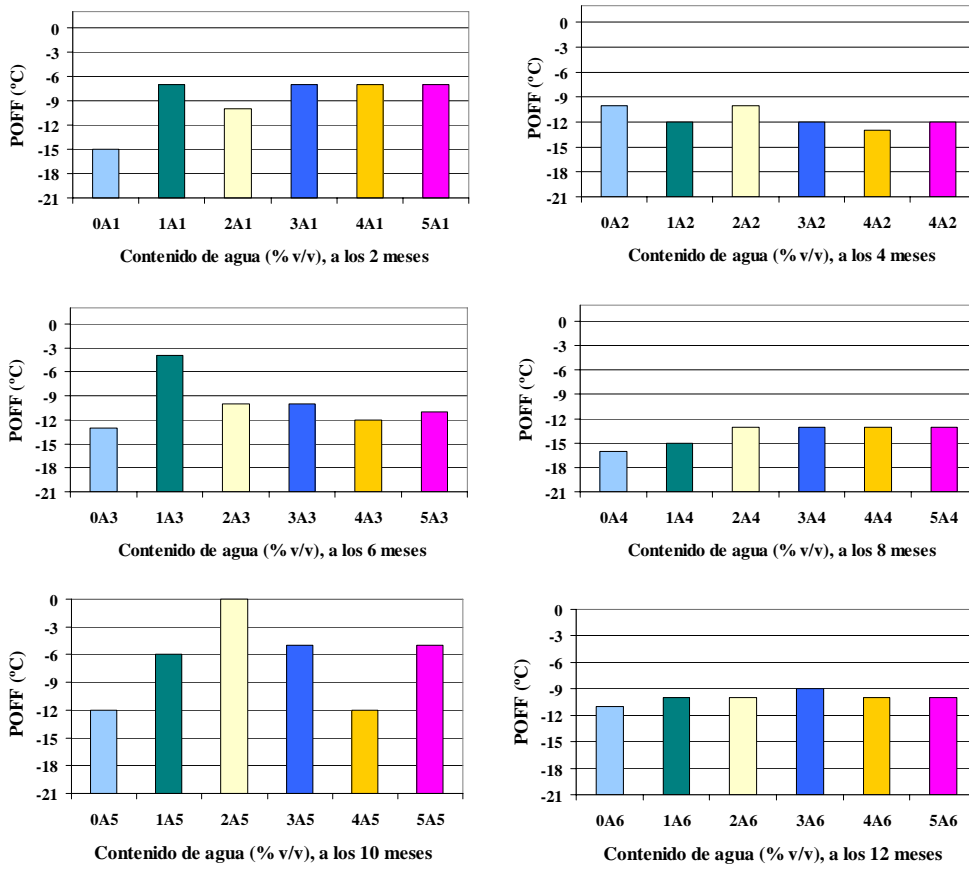


Figura 101.- POFF frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del punto de inflamación de las muestras frente al tiempo de almacenamiento.

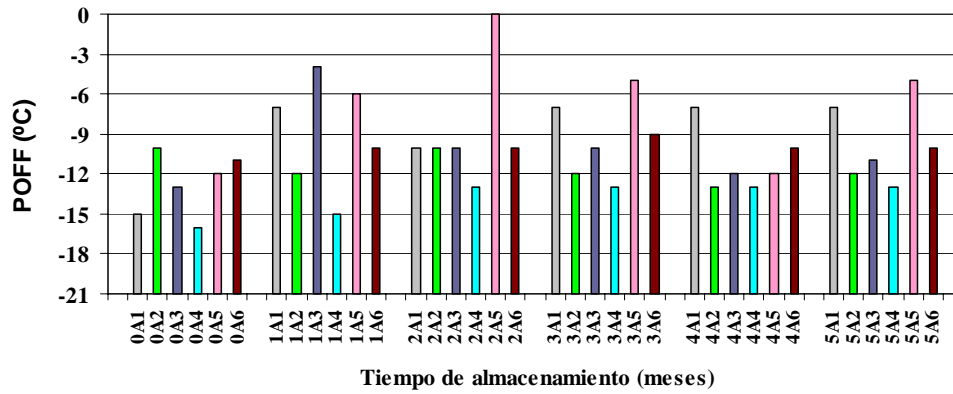


Figura 102.- POFF frente al tiempo de almacenamiento.

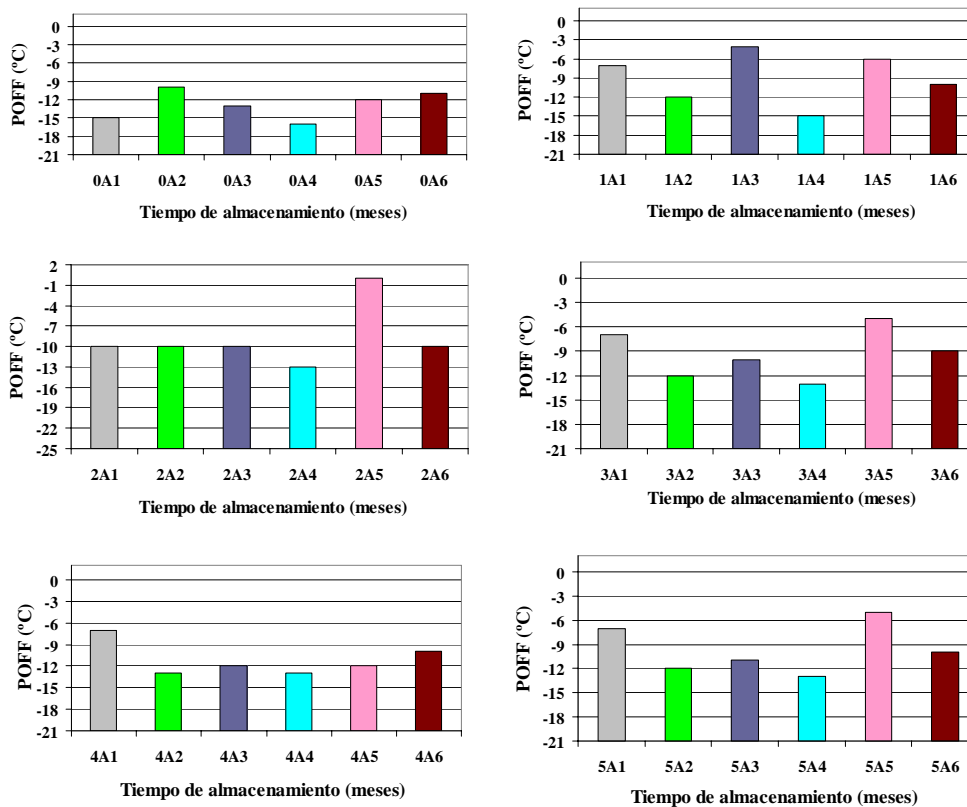


Figura 103.- POFF frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

El valor obtenido para el *punto de obstrucción de filtros en frío, POFF*, para la muestra OA0: *gasóleo de automoción, antes de su mezcla con distintas porcentajes de aguas fue -15 °C.*

El POFF se ve notablemente influenciado por la composición del combustible, fundamentalmente por el porcentaje de parafinas y puede alterarse cuando el combustible sufre calentamientos y enfriamientos o cuando se producen fenómenos de estratificación en almacenamientos prolongados.

Es una característica muy a tener en cuenta desde el punto de vista de la formulación final del gasóleo para su uso como carburante, lo que conlleva el uso habitual de aditivos para cumplir con los límites establecidos en la legislación.

Reseñar que la determinación se ha llevado a cabo sin proceder a la eliminación previa del agua presente en las muestras a pesar de que en un análisis de calidad es preciso eliminarla si se detecta su presencia. La decisión de la no eliminación previa se tomó precisamente para tratar de evaluar el efecto de su presencia.

III.1.7. Contaminación total (contenido de partículas sólidas) (UNE EN 12662).

Se ha estudiado la variación experimentada por la contaminación total o contenido en partículas sólidas con el porcentaje de agua contenido en las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año) y con el tiempo de almacenamiento.

El ensayo se ha realizado según las condiciones establecidas en la norma UNE EN 12662, pero la toma de muestra se hizo sin agitar previamente la botella que contiene la misma como es preceptivo en la norma; la razón es que no estamos ante gasóleo, sino ante mezclas de gasóleo con agua lo que hace que se vea algo alterado el procedimiento.

La determinación de la contaminación total se lleva a cabo mediante gravimetría. El análisis gravimétrico es el método usualmente empleado; es fácil de llevar a cabo, y de gran sensibilidad aunque se necesita una gran cantidad de muestra para obtener resultados adecuados.

La tabla siguiente recoge los valores de contaminación total obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 26 .- Contaminación total de las muestras.

CONTAMINACIÓN TOTAL (mg kg ⁻¹)												
0A	1A	2A	3A	4A	5A							
0A1	2,8	1A1	4,7	2A1	3,1	3A1	8,4	4A1	10,4	5A1	16,6	2
0A2	4,5	1A2	5,5	2A2	4,1	3A2	2,3	4A2	7,5	5A2	2,5	4
0A3	2,0	1A3	1,6	2A3	2,3	3A3	4,2	4A3	5,0	5A3	23,7	6
0A4	1,6	1A4	3,8	2A4	3,1	3A4	8,7	4A4	5,7	5A4	3,9	8
0A5	3,6	1A5	17,8	2A5	9,9	3A5	2,8	4A5	9,8	5A5	12,5	10
0A6	14,7	1A6	7,7	2A6	12,6	3A6	14,8	4A6	4,8	5A6	3,5	12

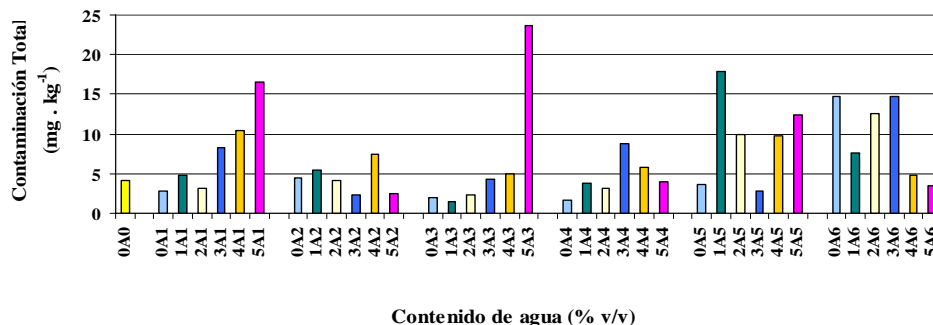


Figura 104.- Contaminación total frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

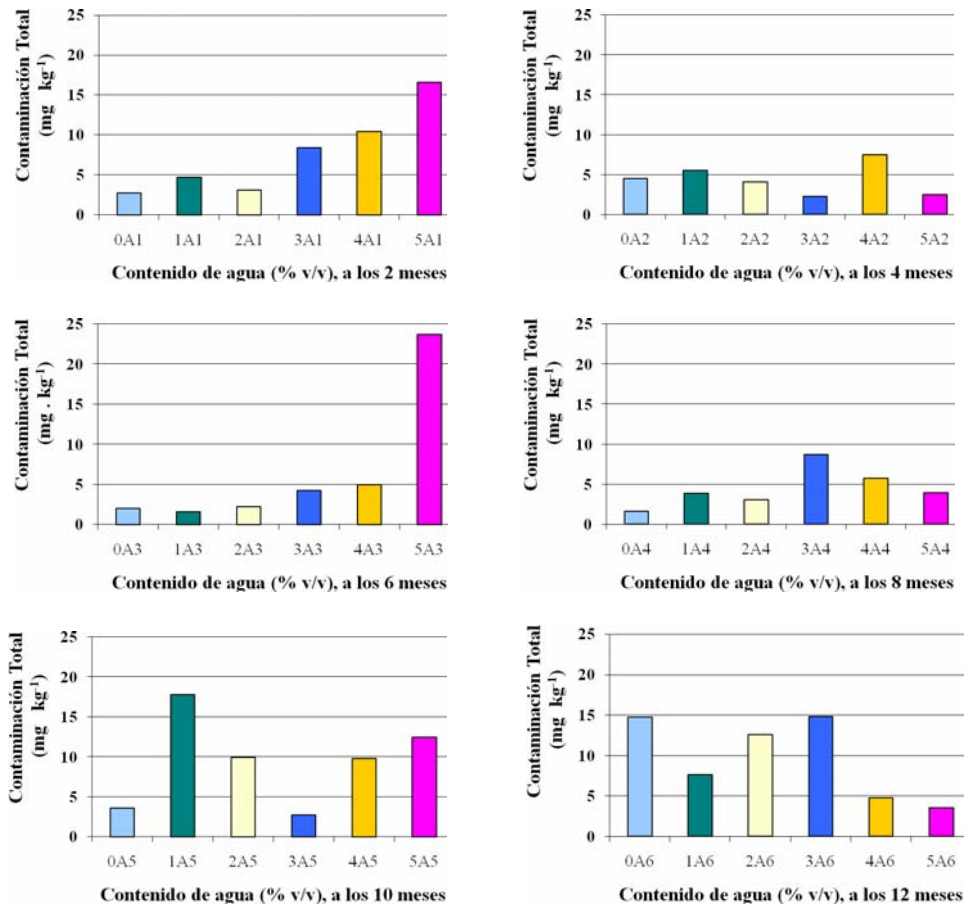


Figura 105.- Contaminación total frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

El valor obtenido para el parámetro “contaminación total” (contenido en partículas sólidas) para el gasóleo A (0A0) antes de su mezcla con distintos porcentajes de aguas fue de $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$.

El límite máximo establecido en la legislación, que recoge los valores límites de los parámetros necesarios para asegurar la calidad del gasóleo A, para la “contaminación total” es de 24 mg kg^{-1} .

Al observar las distintas representaciones gráficas se aprecia que *la cantidad de partículas no sigue una tendencia definida, crece y decrece de forma aleatoria* sin alcanzar en ningún caso los 24 mg kg^{-1} marcados como límite máximo.

Una vez observadas las representaciones gráficas de los valores obtenidos para la contaminación total frente al contenido de agua en las muestras se ha procedido a la observación de las gráficas que se muestran a continuación y que corresponden a las representaciones gráficas de la contaminación total de las muestras frente al tiempo de almacenamiento.

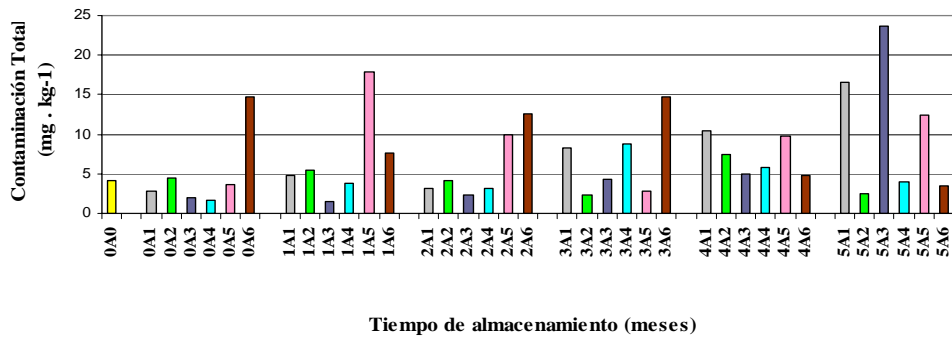


Figura 106.- Contaminación total frente al tiempo de almacenamiento.

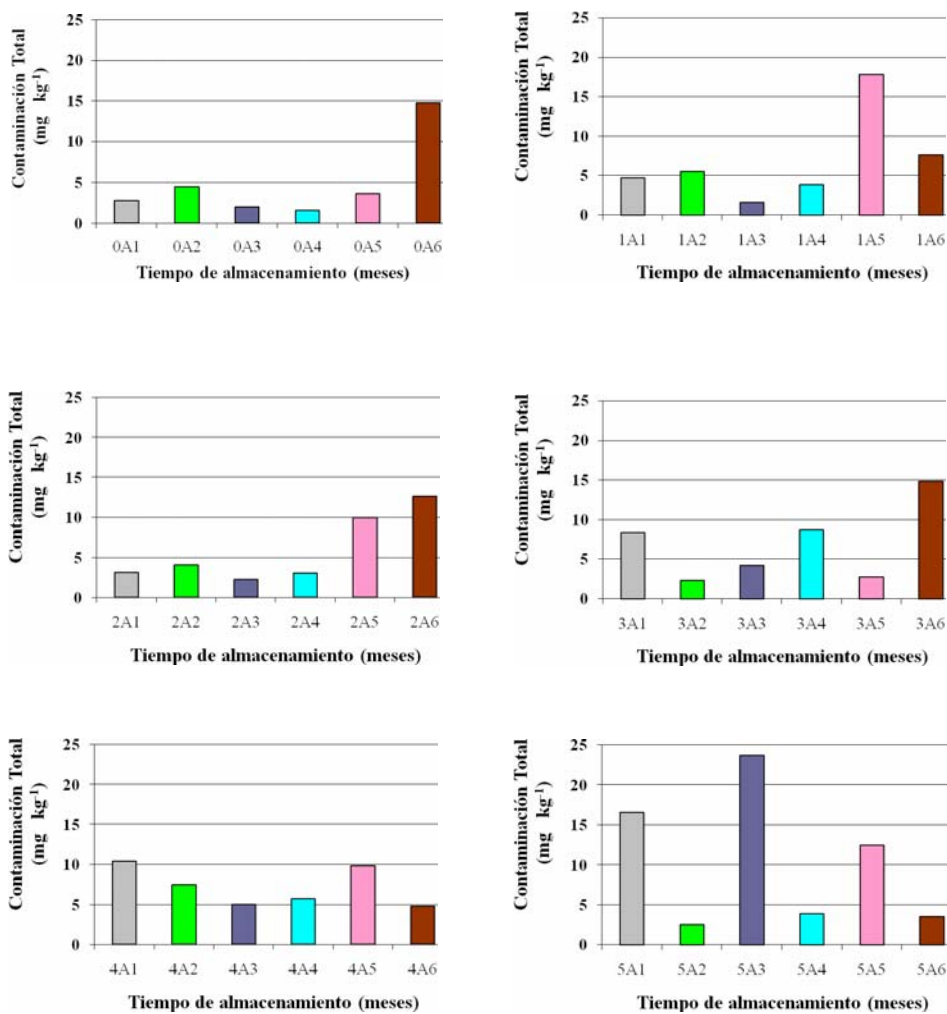


Figura 107.- Contaminación total frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

A lo largo de los años el estudio de este parámetro ha estado presente en el trabajo de distintos investigadores (Halsall 1988, Batts y Fathoni 1991, Canales 2004, etc.) dado que se considera necesario controlarlo y limitarlo, desde el punto de vista de la calidad, para conseguir un buen funcionamiento del diesel como carburante:

- al estudiar el efecto de la luz sobre el gasóleo, se ha encontrado que tanto la solar como la UV son fuertes catalizadores de la formación de sedimentos. En este trabajo, durante el tiempo de estudio, las muestras fueron almacenadas en ausencia de luz, permaneciendo únicamente expuestas a la misma en los tiempos asignados a su agitación.
- para almacenamientos en presencia de oxígeno, a bajas temperaturas y en ausencia de luz las reacciones predominantes son las oxidaciones. (Derst, 1994).
- Distintos estudios establecen que el contenido inicial de agua en los combustibles diesel, tiene un efecto significativo en la formación de sedimentos y que la temperatura también es un factor a tener en cuenta, ya que el incremento de la misma favorece el aumento del grado de oxidación de la muestra. En este estudio debemos reseñar que las muestras no han sido almacenadas a temperatura constante, a lo largo del estudio han sufrido pequeñas variaciones térmicas dependiendo de la temperatura ambiente estacional.

III.1.8. Contenido de Agua (Karl-Fischer) (EN ISO 12937).

Se ha determinado el contenido de agua (Karl Fisher) en las muestras al objeto de estudiar la variación experimentada por este parámetro en función del porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento de las mismas.

La determinación se ha llevado a cabo utilizando como método de ensayo el establecido en la norma EN ISO 12937 fijado como adecuado para la determinación del contenido de agua en el gasóleo según la legislación al efecto. El valor límite para el contenido de agua para el gasóleo de automoción según la legislación vigente durante el tiempo en que se ha llevado a cabo el ensayo es de 200 mg kg⁻¹.

Los distintos valores obtenidos a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas se representan frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

La tabla siguiente recoge los valores del contenido de agua (Karl Fisher) obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 27 .- Contenido de agua (Karl Fisher) de las muestras.

AGUA (Karl Fisher) (mg kg ⁻¹)												
0A	1A		2A		3A		4A		5A			
0A1	69,9	1A1	60,4	2A1	65,0	3A1	66,9	4A1	90,8	5A1	50,0	2
0A2	63,3	1A2	62,5	2A2	61,9	3A2	59,2	4A2	63,7	5A2	59,6	4
0A3	62,2	1A3	50,9	2A3	68,7	3A3	64,9	4A3	70,0	5A3	54,6	6
0A4	62,2	1A4	59,9	2A4	58,4	3A4	63,0	4A4	63,9	5A4	57,5	8
0A5	53,2	1A5	99,7	2A5	59,1	3A5	54,8	4A5	57,1	5A5	72,2	10
0A6	51,6	1A6	62,5	2A6	81,1	3A6	68,7	4A6	56,1	5A6	59,2	12

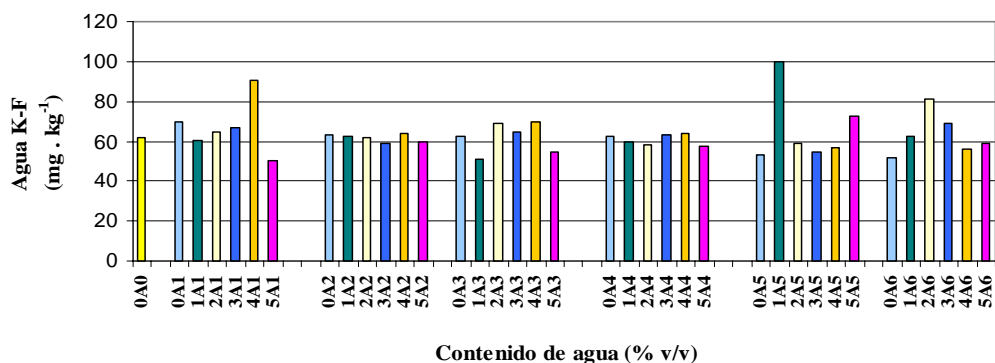


Figura 108.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

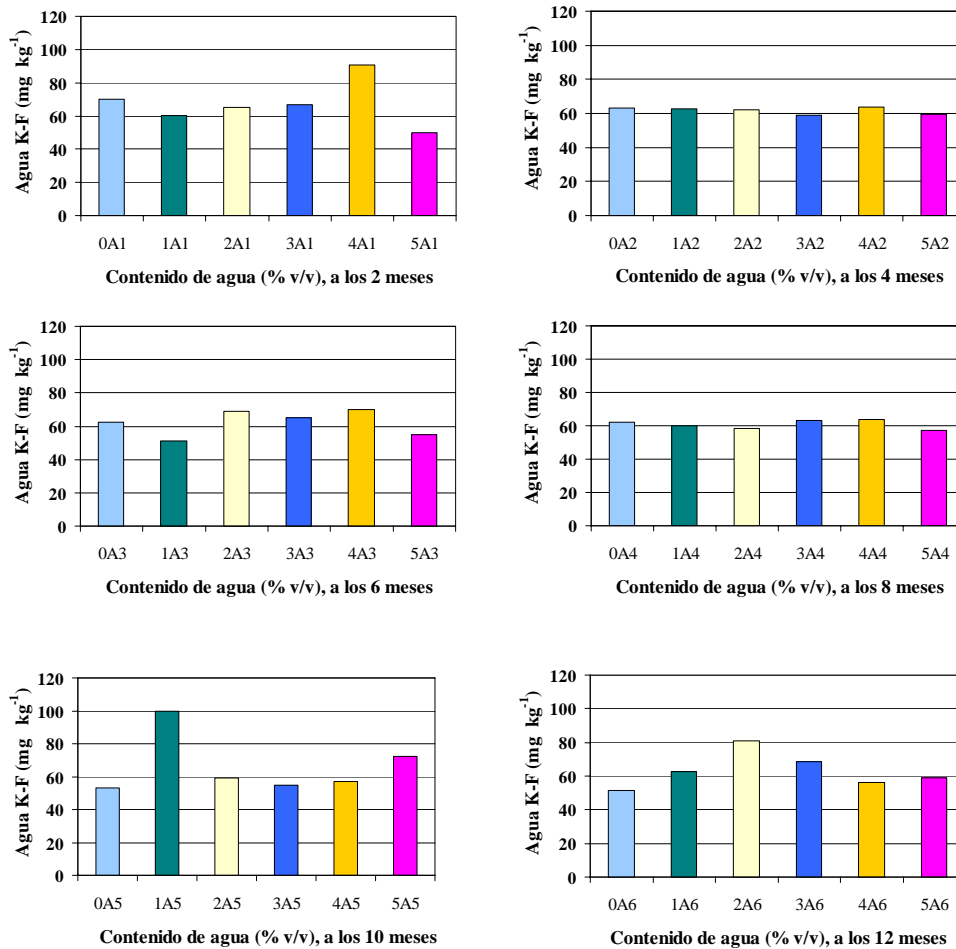


Figura 109.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

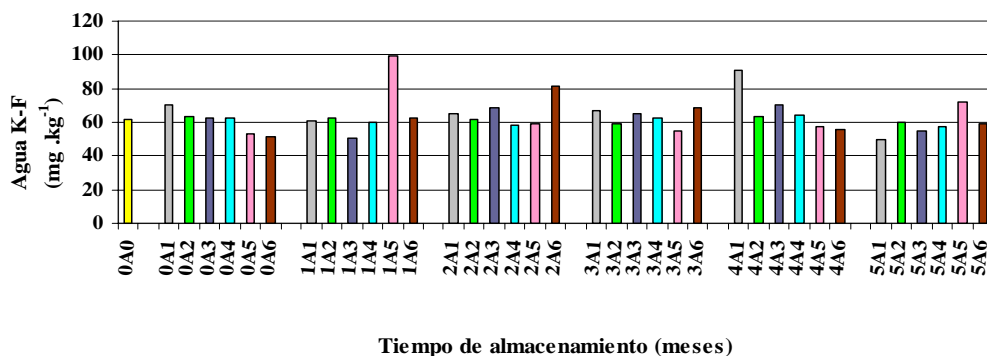


Figura 110.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al tiempo de almacenamiento.

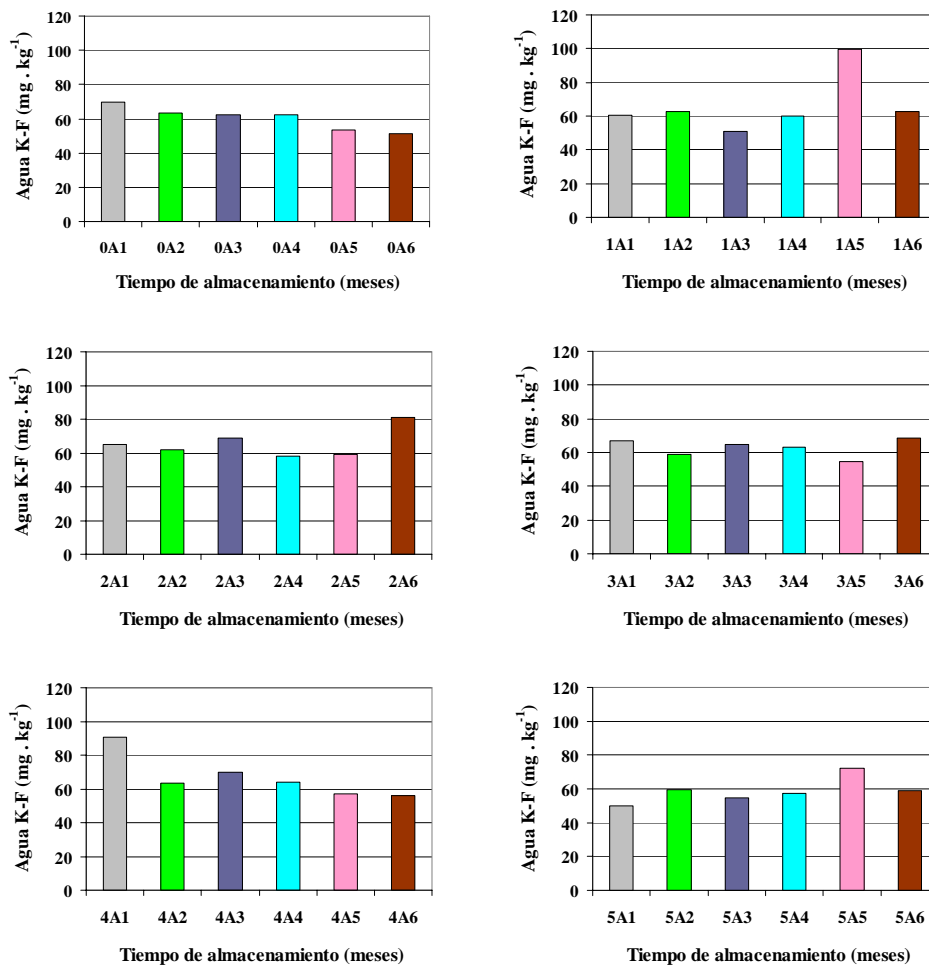


Figura 111.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

El gasóleo A a partir del cual se han realizado las mezclas que han dado origen a las distintas muestras objeto de estudio dio un resultado en contenido de agua (Karl Fisher) de 62 mg kg⁻¹.

El estudio de las representaciones gráficas anteriores constata que todas las muestras presentan un valor dentro del límite establecido por la legislación en vigor en el tiempo en que se ha realizado el muestreo; algunos valores, puntualmente, se alejan del valor obtenido en un primer momento para el gasóleo de automoción a partir del cual se han realizado las mezclas, pero el incremento en la concentración de agua en las mismas podría deberse a un incremento en la emulsibilidad debido a un aumento en la cantidad de partículas en suspensión.

Los datos obtenidos no permiten establecer ninguna relación entre la cantidad de agua contenida en la mezcla y el valor obtenido para el contenido de agua disuelta en las distintas muestras analizadas.

III.1.9. Destilación (UNE EN ISO 3405).

Se ha realizado la curva de destilación a todas las muestras para evaluar la posible variación en las temperaturas a las que se recoge el 10%, 50% y 90% del destilado, con el porcentaje de agua de las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año) y con el tiempo de almacenamiento de las muestras.

Debemos reseñar que la norma establece que la muestra destilada no debe contener agua y si la contiene debe ser previamente eliminada; por lo que se ha actuado con sumo cuidado a la hora de tomar la alícuota correspondiente de cada muestra para llevar a cabo las determinaciones.

Se ha procedido a representar gráficamente las curvas de destilación obtenidas en función del % de agua en las mismas y el tiempo de almacenamiento:

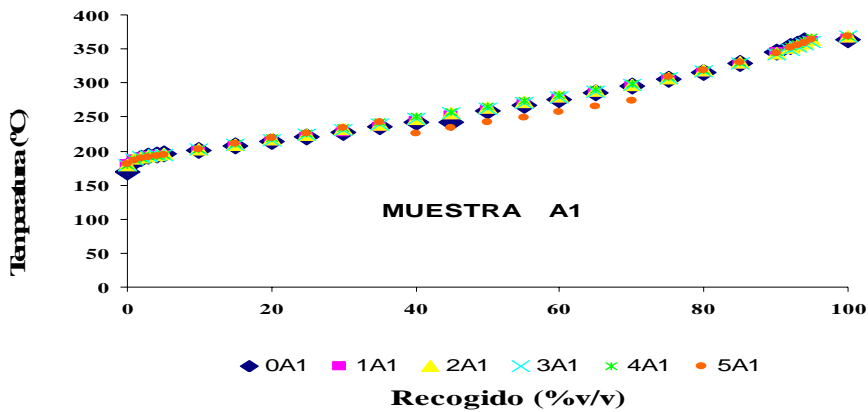


Figura 112.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos dos meses del tiempo de estudio.

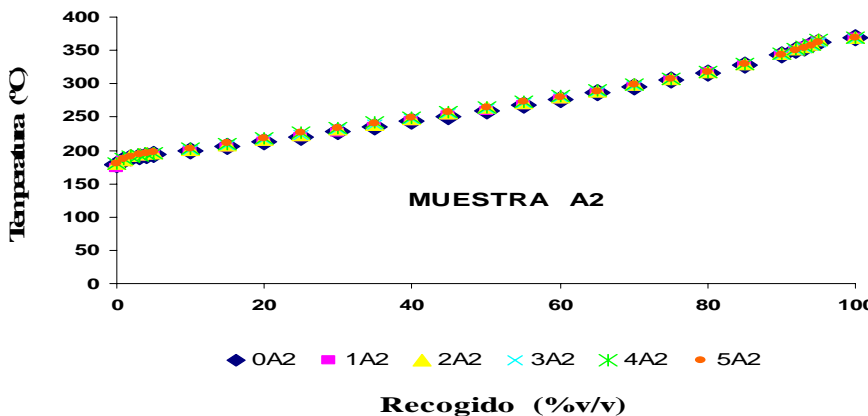


Figura 113.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos cuatro meses del tiempo de estudio.

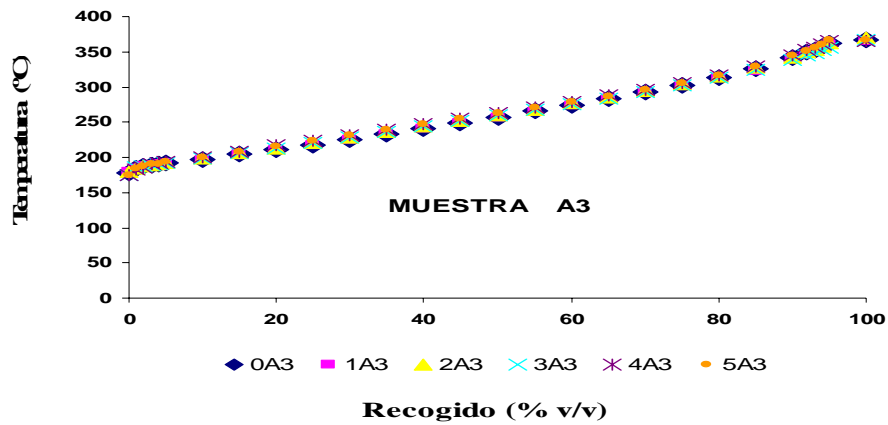


Figura 114.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos seis meses del tiempo de estudio.

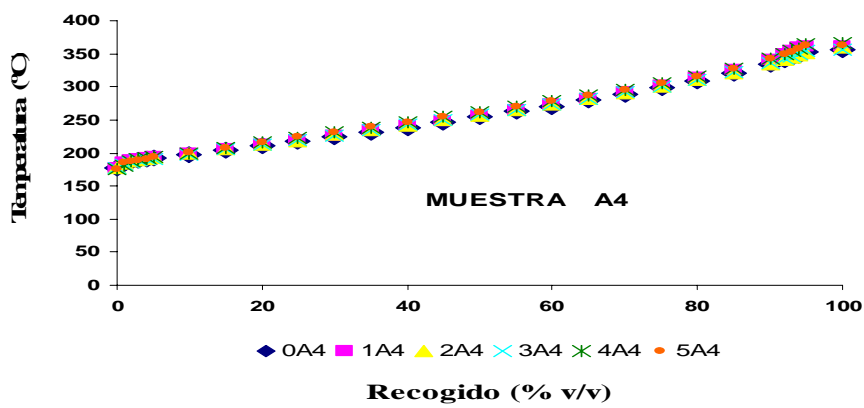


Figura 115.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos ocho meses del tiempo de estudio.

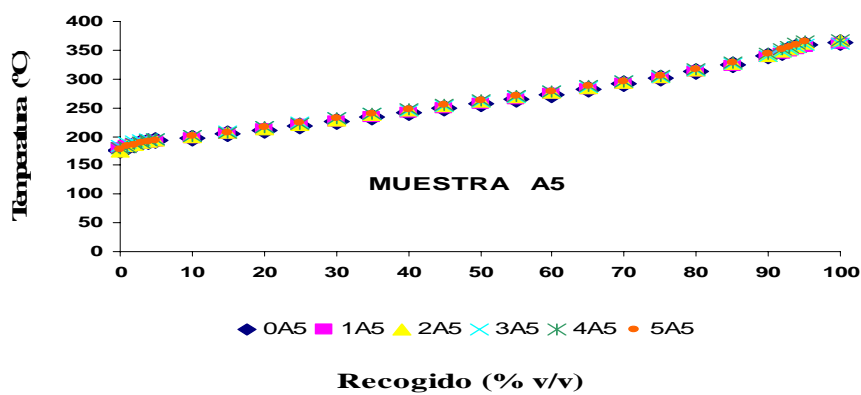


Figura 116.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos diez meses del tiempo de estudio.

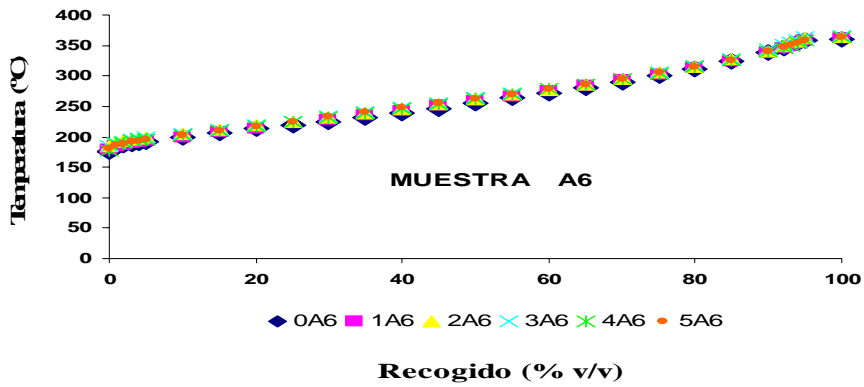


Figura 117.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurrido el tiempo de estudio.

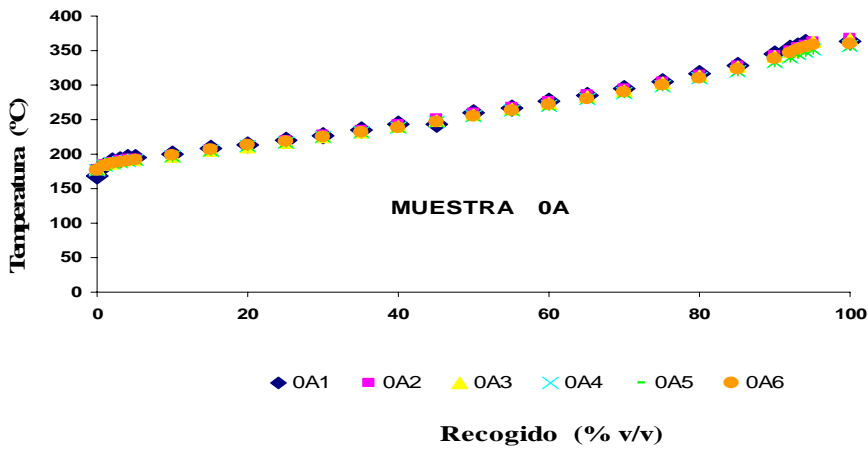


Figura 118.- Curva de destilación de gasóleo en función del tiempo de almacenamiento.

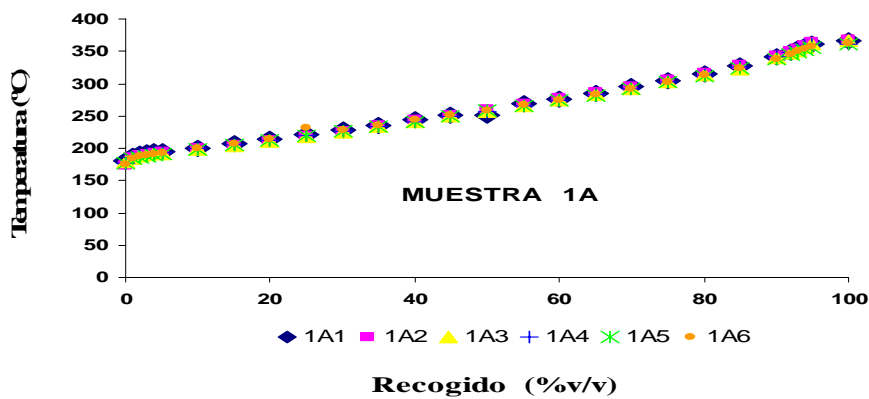


Figura 119.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 10 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

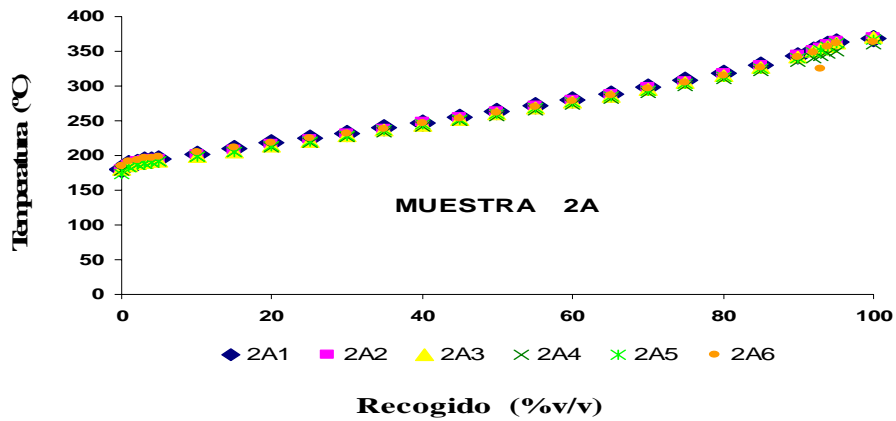


Figura 120.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 20 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

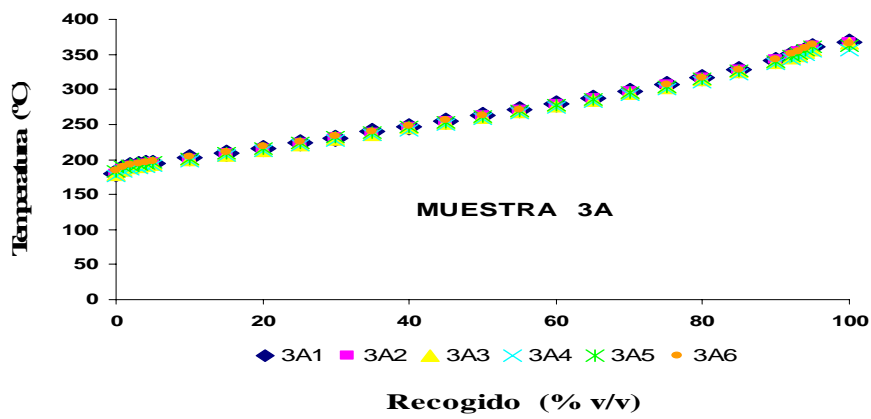


Figura 121.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 30 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

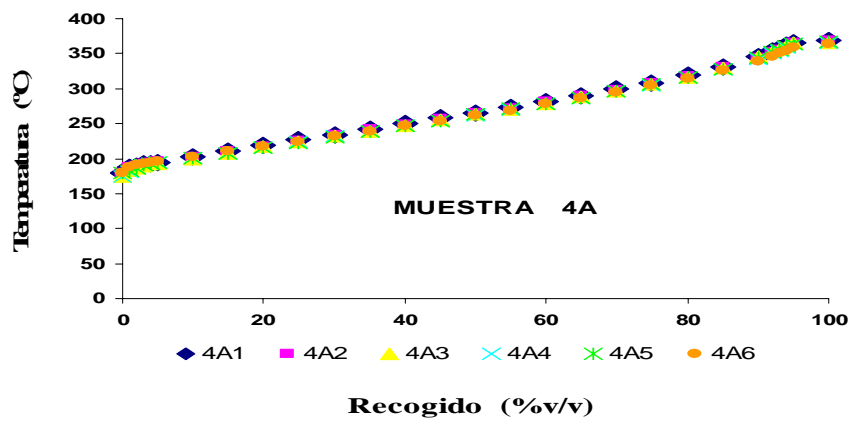


Figura 122.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 40 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

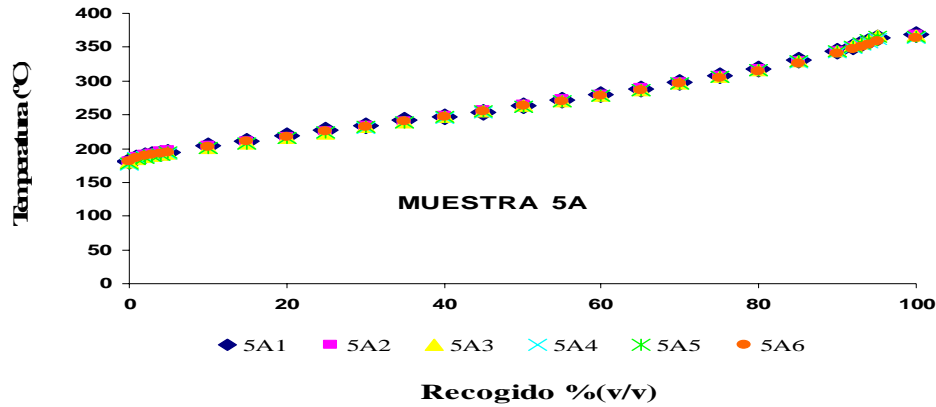


Figura 123.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 50 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

Se ha llevado a cabo la recogida de los datos correspondientes a la temperatura en que se recoge el 10%, el 50% y el 90% del destilado, temperaturas estrechamente ligadas al funcionamiento del motorcálculo de parámetros como el índice de cetano y para estudiar la posible variación sufrida en la misma en las condiciones fijadas para el estudio.

Tabla 28 .- Temperaturas a las que se ha recogido el 10%, 50% y 90% del destilado.

T 10	1	2	3	4	5	6
0A	200,5	198,9	196,7	196,9	196,7	198,5
1A	200,5	199,6	202,5	201,8	202,9	203,3
2A	202,5	201,0	198,6	198,9	198,3	204,8
3A	201,8	201,6	198,8	198,0	201,4	204,2
4A	202,9	202,3	199,9	200,0	200,9	202,5
5A	203,3	203,4	200,2	200,3	200,3	202,8
T 50	1	2	3	4	5	6
0A	259,3	259,5	257,2	254,8	256,4	255,0
1A	259,3	258,8	263,1	263,0	265,6	261,7
2A	263,1	263,7	260,2	257,2	260,3	261,7
3A	263,0	262,6	259,8	257,6	261,7	263,4
4A	265,6	264,8	262,8	261,9	262,7	262,4
5A	261,7	265,0	262,7	262,3	262,5	262,8
T 90	1	2	3	4	5	6
0A	344,7	343,1	341,6	334,0	339,3	338,9
1A	344,7	341,8	344,0	342,0	345,0	343,9
2A	344,0	344,6	341,8	334,3	340,8	341,0
3A	342,0	343,0	338,0	336,0	340,4	343,1
4A	345,0	344,5	344,9	342,4	343,8	339,6
5A	343,9	343,3	344,2	341,9	343,5	340,5

La tabla anterior recoge los valores de las temperaturas a las que se ha recogido el 10%, el 50% y el 90% del destilado para cada una de las muestras estudiadas.

Este estudio se centra en la observación de la destilación en su conjunto tomando como referencia tres valores en la misma: uno al comienzo con la determinación de la temperatura a la cual se ha recogido el 10% del destilado, otro en el tramo central con la determinación de la temperatura a la que se recoge el 50% y la observación del tramo final con determinación de la temperatura a la que se recoge el 90% del destilado. El punto del 50% representa las propiedades medias: volatilidad, viscosidad y punto de congelación y el 90% está relacionado con la presencia de productos pesados.

Las características de destilación de los hidrocarburos tienen gran influencia sobre la seguridad y las prestaciones sobre todo en el caso de carburantes como el gasóleo A que nos ocupa. El rango de destilación facilita información sobre la composición del producto, el comportamiento durante el almacenamiento y su utilización. El limitar los valores en las características de destilación tiene por objeto tener reguladas las prestaciones en el uso final, en el caso del gasóleo A el límite se establece en las temperaturas a las que se recoge el 65%, 85% y 95% del destilado.

Tabla 29 .- Temperaturas a las que se ha recogido el 10% del destilado y su variación en función del contenido de agua en las muestras y el tiempo de almacenamiento.

T 10	1	2	3	4	5	6	MEDIA	DESVIACIÓN
0A	200,5	198,9	196,7	196,9	196,7	198,5	198,0	1,5
1A	200,5	199,6	202,5	201,8	202,9	203,3	201,8	1,4
2A	202,5	201,0	198,6	198,9	198,3	204,8	200,7	2,6
3A	201,8	201,6	198,8	198,0	201,4	204,2	201,0	2,2
4A	202,9	202,3	199,9	200,0	200,9	202,5	201,4	1,3
5A	203,3	203,4	200,2	200,3	200,3	202,8	201,7	1,6
MEDIA	201,9	201,1	199,5	199,3	200,1	202,7		
DESVIACIÓN	1,2	1,7	1,9	1,8	2,2	2,2		

El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en °C a la que se recoge el 10 % del destilado constata que dicha temperatura aumenta, en general, ligeramente con el tiempo de almacenamiento para las mezclas y disminuye para el gasóleo (0A).

En relación al contenido de agua presente en las muestras se constata que existe una ligera tendencia al incremento de la T10 con el aumento del porcentaje de agua presente en las mezclas, este incremento es muy similar dentro de cada uno de los períodos de tiempo en los que se ha llevado a cabo el estudio.

Tabla 30 .- Temperaturas a las que se ha recogido el 50% del destilado y su variación en función del contenido de agua en las muestras y el tiempo de almacenamiento.

T 50	1	2	3	4	5	6	MEDIA	DESVIACIÓN
0A	259,3	259,5	257,2	254,8	256,4	255,0	257,0	2,0
1A	259,3	258,8	263,1	263,0	265,6	261,7	261,9	2,6
2A	263,1	263,7	260,2	257,2	260,3	261,7	261,0	2,4
3A	263,0	262,6	259,8	257,6	261,7	263,4	261,4	2,2
4A	265,6	264,8	262,8	261,9	262,7	262,4	263,4	1,5
5A	261,7	265,0	262,7	262,3	262,5	262,8	262,8	1,1
MEDIA	262,0	262,4	261,0	259,5	261,5	261,2		
DESVIACIÓN	2,4	2,7	2,3	3,4	3,1	3,1		

El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en °C a la que se recoge el 50 % del destilado muestra una tendencia a disminuir ligeramente con el tiempo de almacenamiento en la muestra de gasóleo (0A). No se observa una tendencia clara ni al aumento ni a la disminución con el tiempo de almacenamiento en las muestras formadas por gasóleo A en contacto con distinto porcentaje de agua.

A igualdad de tiempo de almacenamiento se observa un incremento de la T50 con el contenido de agua presente en las muestras.

Tabla 31 .- Temperaturas a las que se ha recogido el 90% del destilado y su variación en función del contenido de agua en las muestras y el tiempo de almacenamiento.

T 90	1	2	3	4	5	6	MEDIA	DESVIACIÓN
0A	344,7	343,1	341,6	334,0	339,3	338,9	3410,3	3,8
1A	344,7	341,8	344,0	342,0	345,0	343,9	342,8	1,6
2A	344,0	344,6	341,8	334,3	340,8	341,0	341,1	3,7
3A	342,0	343,0	338,0	336,0	340,4	343,1	340,4	2,9
4A	345,0	344,5	344,9	342,4	343,8	339,6	343,4	2,1
5A	343,9	343,3	344,2	341,9	343,5	340,5	342,9	1,4
MEDIA	344,1	343,4	342,4	338,3	341,4	341,2		
DESVIACIÓN	1,1	1,0	2,5	4,0	1,8	2,0		

El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en °C a la que se recoge el 90 % del destilado constata, en prácticamente todas las muestras, una tendencia a disminuir ligeramente con el tiempo de almacenamiento.

A igualdad de tiempo de almacenamiento se constata, en general, un ligero incremento conforme aumenta el contenido de agua en las muestras.

Marvan y Kolesnikov, 2007; estudiaron los mecanismos de cambio de las propiedades fisicoquímicas en los combustibles diesel durante el almacenamiento, obtuvieron resultados similares al estudiar la T50 y la T90 con el tiempo de almacenamiento.

III.1.10. NÚMERO DE CETANO.

Se ha estudiado la variación experimentada por el número de cetano con el tiempo de almacenamiento y con el porcentaje de agua de las muestras; para ello se ha procedido a representar gráficamente los valores obtenidos frente al % agua contenida en las mismas a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

La tabla siguiente recoge los valores del número de cetano obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 32.- Número de cetano de las muestras.

NÚMERO DE CETANO												
0A	1A		2A		3A		4A		5A			
0A1	51,9	1A1	51,6	2A1	51,5	3A1	51,5	4A1	51,1	5A1	51,1	2
0A2	51,7	1A2	51,3	2A2	51,3	3A2	51,0	4A2	50,9	5A2	50,7	4
0A3	51,6	1A3	51,3	2A3	50,9	3A3	50,7	4A3	50,7	5A3	50,6	6
0A4	51,4	1A4	51,2	2A4	50,9	3A4	51,0	4A4	50,5	5A4	50,6	8
0A5	51,2	1A5	51,2	2A5	51,0	3A5	51,2	4A5	50,5	5A5	50,5	10
0A6	51,3	1A6	51,1	2A6	50,7	3A6	50,9	4A6	50,5	5A6	50,5	12

En primer lugar se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas de los valores obtenidos para el número de cetano de las muestras objeto de estudio frente al % de agua contenido en las mismas.

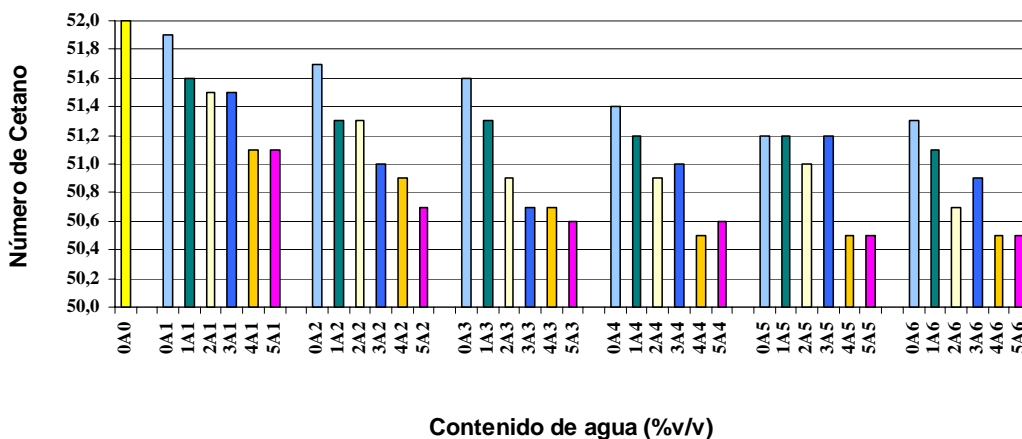


Figura 124.- Número de cetano frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

El valor obtenido para el número de cetano en el gasóleo A (0A0) antes de su mezcla con distintos porcentajes de aguas fue de 52. La legislación establece un límite mínimo para este parámetro, dicho límite es 51.

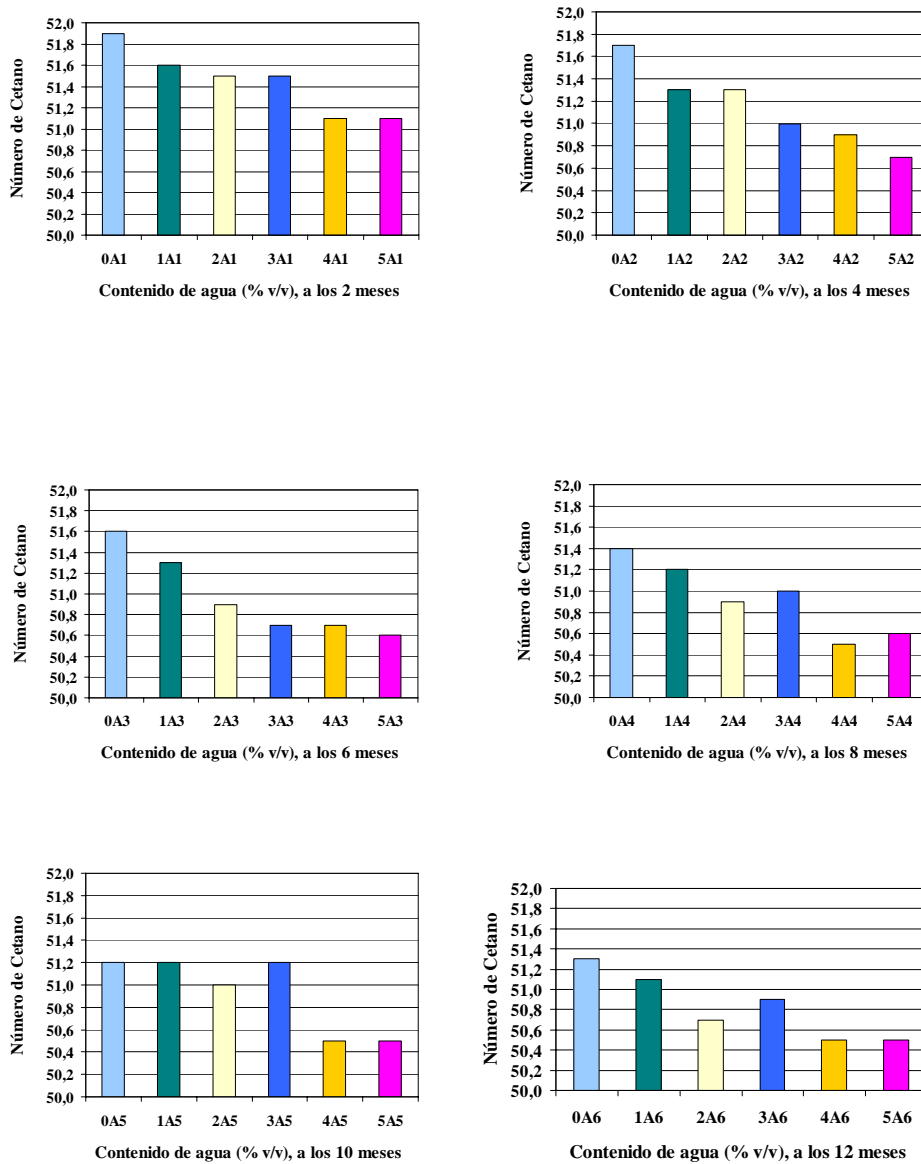


Figura 125.- Número de cetano frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

Al observar las distintas representaciones gráficas del nº de cetano frente al contenido de agua presente en las muestras se comprueba que *el valor del número de cetano tiende a disminuir conforme aumenta el porcentaje de agua en las muestras*

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del número de cetano de las muestras frente al tiempo de almacenamiento.

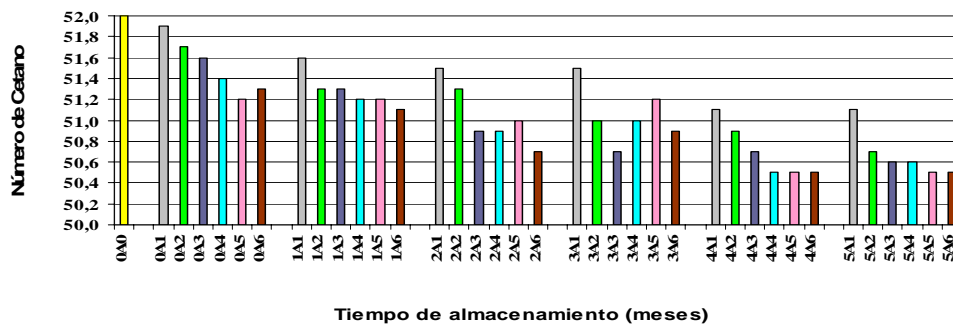


Figura 126.- Número de cetano frente al tiempo de almacenamiento.

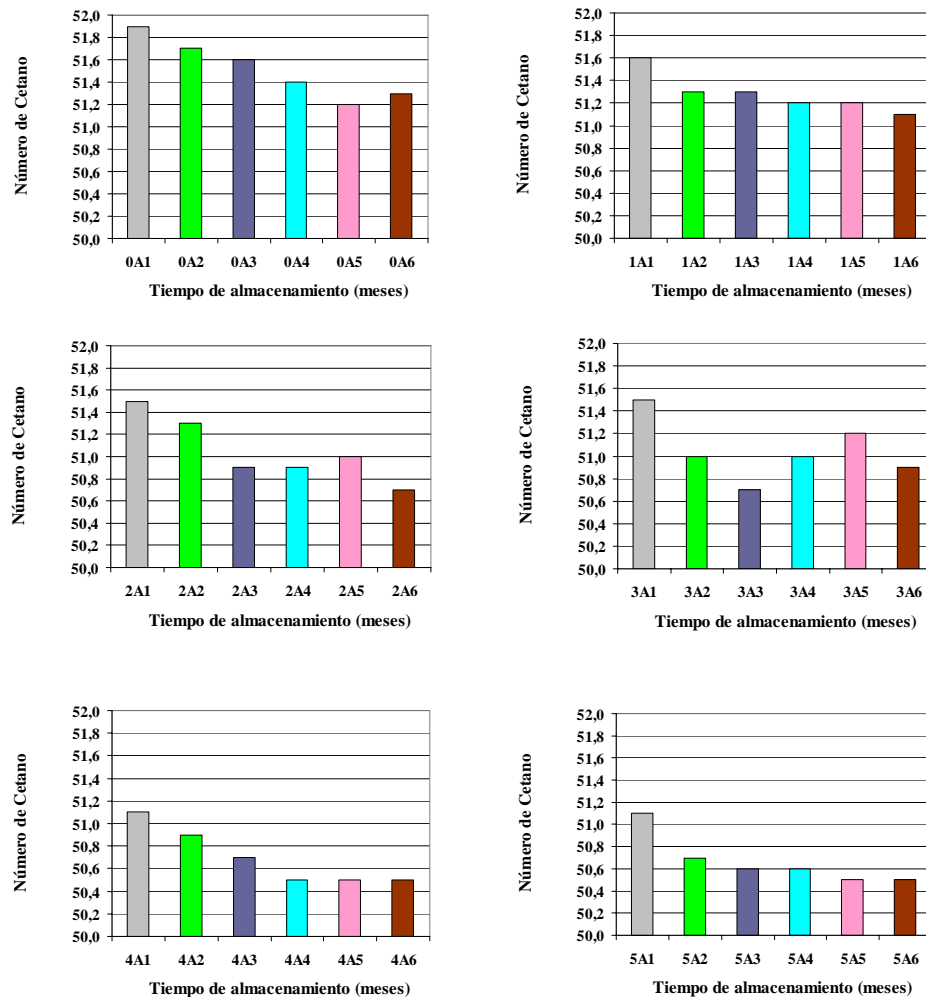


Figura 127.- Número de cetano frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

Al observar las distintas representaciones gráficas del n° de cetano frente al tiempo de almacenamiento de las muestras se comprueba que *el valor del número de cetano tiende a disminuir conforme aumenta el tiempo que las muestras permanecen almacenadas.*

El estudio nos permite concluir que las muestras obtenidas a partir de la mezcla de gasóleo de automoción con distintos porcentajes de agua muestran una clara tendencia a disminuir el valor del n° de cetano del gasóleo que forma parte de las mismas conforme aumenta el porcentaje de agua y aumenta el tiempo de almacenamiento, llegando a valores por debajo del límite establecido en la legislación.

Los datos obtenidos para el gasóleo de automoción, a pesar de mostrar similar tendencia, no presentaron valores del n° de cetano por debajo del límite legalmente establecido.

El trabajo publicado por Marvan y Kolesnikov en 2007 en el que se estudiaron los mecanismos de cambio de las propiedades fisicoquímicas en los combustibles diesel durante el almacenamiento, también muestra datos sobre la variación observada en el número de cetano. Los datos por ellos obtenidos en relación al diesel son concordantes con los presentados en este trabajo.

III.1.11. CONTENIDO EN AZUFRE.

Se ha estudiado la variación experimentada por el contenido en azufre en función del porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento de las mismas; para ello se ha procedido a determinar el contenido en azufre de cada una de las muestras a lo largo del tiempo marcado para el estudio.

Los valores obtenidos para el contenido de azufre a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas se representan frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

La legislación establecía para gasóleo de automoción, clase A, un valor máximo para este parámetro de 350 mg kg^{-1} en el momento en que se constituyeron las mezclas.

La concentración de azufre en las muestras se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D-1552, adaptando dicho procedimiento a este tipo de producto. El método se basa en la combustión de la muestra y posterior detección del SO_2 producido mediante detección infrarroja. La muestra es colocada en un horno de combustión en una atmósfera rica en oxígeno y a una temperatura de $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. las condiciones de temperatura y el flujo constante de oxígeno en el horno causan la combustión de la muestra: el azufre contenido en ella es liberado y oxidado después a SO_2 . Los gases producidos son conducidos hasta la parte final del tubo de combustión, zona de mayor temperatura, donde permanecerán el tiempo necesario para permitir que la oxidación del azufre sea llevada a cabo de forma eficiente. El flujo de gases producto de la combustión de la mezcla pasa a través de dos tubos de cloruro cálcico que eliminan la humedad de la muestra, a través de un regulador de flujo que fija el flujo de gases y posteriormente a través de la célula de detección infrarroja que mide la concentración de SO_2 generada. Un microprocesador calcula la concentración de azufre presente en la muestra a partir del peso de la misma, la señal integrada del detector y la recta de calibración realizada anteriormente al análisis de las muestras.

La concentración de azufre en las muestras fue determinada utilizando el analizador elemental LECO SC-144DR cuya sensibilidad permite la cuantificación de azufre en el rango de concentración de $0,0005 \text{ } \%$ m/m (5 mg kg^{-1}) a $26 \text{ } \%$ m/m y con una precisión menor o igual al $1 \text{ } \%$ de la desviación estándar relativa.

El software del equipo ofrece la posibilidad de crear métodos específicos dependiendo de las propiedades de la muestra que se debe analizar. Para cada tipo de muestra, es necesario fijar el tiempo mínimo y máximo de integración, parámetro de gran importancia en este análisis debido a la diferente velocidad de combustión de las muestras.

Para la determinación de la concentración de azufre en las muestras se fijó un tiempo mínimo de integración de 30 segundos y un tiempo máximo de 120 segundos. Se determinó el valor de la señal de blanco de análisis para conocer la señal residual

del equipo y poder corregir las variaciones de concentración producidas ajenas a la propia muestra.

La calibración del equipo fue llevada a cabo utilizando patrones de calibración certificados de diferente contenido en azufre en un rango de 50,100, 200 y 500 mg kg⁻¹. Cada uno de los patrones fue analizado tres veces tomando pesos diferentes cada vez para asegurar una correcta calibración del equipo. Cuando el equipo finaliza el análisis de la muestra conocida, la curva de calibración compara el área medida del azufre con el área correcta de azufre creada, calculada al multiplicar el peso de la muestra por el porcentaje de azufre del patrón. La curva de calibración es utilizada después para calcular el área correcta de azufre de las muestras desconocidas.

Se pesaron alrededor de 0,1 gramos de muestra en una navecilla de cerámica donde en un tercio de su capacidad se puso previamente un compuesto acelerante de la combustión (en este caso el producto comercial Com-Aid) y se distribuyó la muestra por toda la superficie de la navecilla con el propósito de favorecer la combustión homogénea de la muestra y obtener así resultados más consistentes.

Después de pesada la muestra se cubre con Com-Aid hasta llenar dos tercios de la capacidad de la navecilla y posteriormente se introduce la navecilla en el horno de combustión mantenido a una temperatura de 1350 °C y con un flujo constante de oxígeno de 3,5 mL min⁻¹. El detector registra la señal de azufre presente en la muestra y el software del equipo compara el área obtenida para la muestra y la anteriormente obtenida para los patrones, obteniéndose así la concentración de azufre presente en las muestras. Cada una de las muestras fue analizada tres veces.

El valor obtenido para el *contenido en azufre para el gasóleo A (0A0) antes de su mezcla con distintos porcentajes de agua fue de 168 mg kg⁻¹*.

La tabla siguiente recoge los valores del contenido en azufre obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 33.- Contenido en azufre de las muestras.

AZUFRE (mg kg ⁻¹)												
0A		1A		2A		3A		4A		5A		
0A1	165	1A1	166	2A1	164	3A1	160	4A1	161	5A1	159	2
0A2	169	1A2	166	2A2	163	3A2	161	4A2	161	5A2	155	4
0A3	164	1A3	162	2A3	160	3A3	163	4A3	160	5A3	150	6
0A4	170	1A4	157	2A4	161	3A4	163	4A4	160	5A4	148	8
0A5	166	1A5	154	2A5	161	3A5	158	4A5	156	5A5	149	10
0A6	163	1A6	157	2A6	155	3A6	155	4A6	151	5A6	148	12

En primer lugar se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas de los valores obtenidos contenido de azufre de las muestras objeto de estudio frente al % de agua contenido en las mismas.

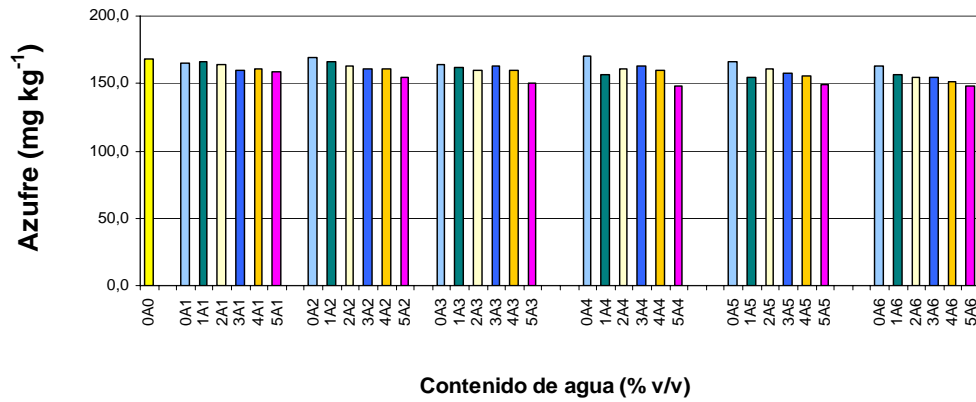


Figura 128.- Azufre frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

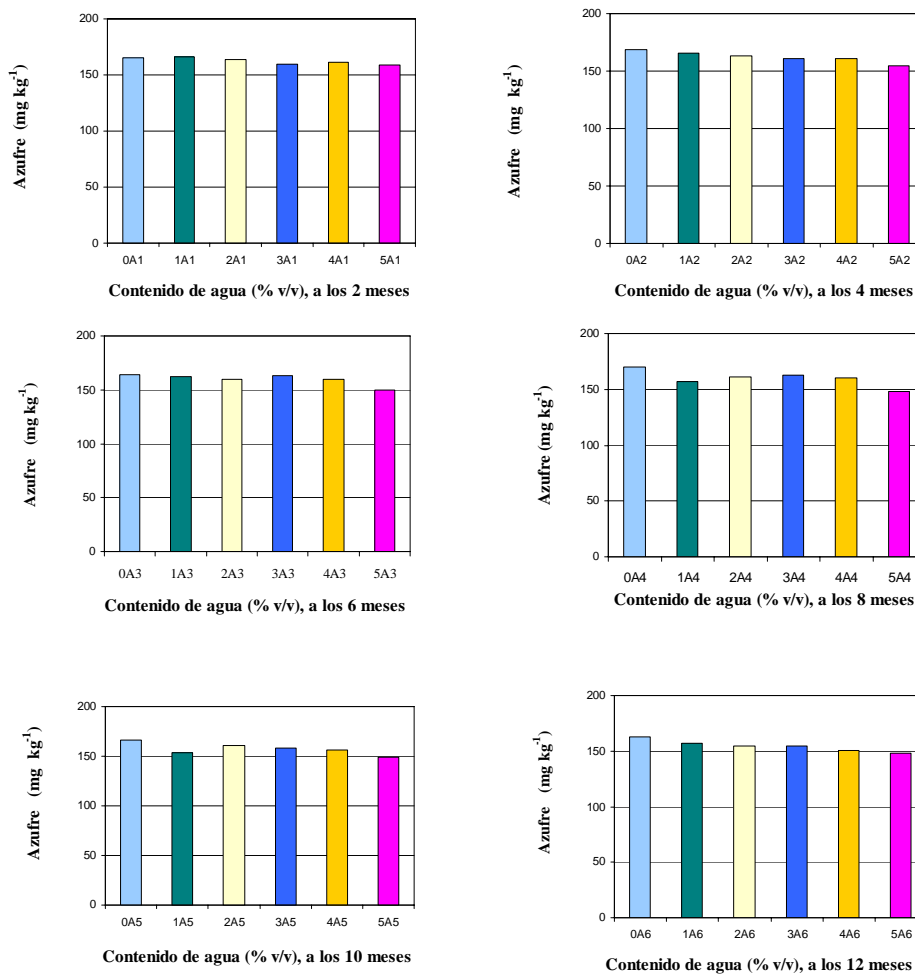


Figura 129.- Azufre frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del contenido de azufre de las muestras frente al tiempo de almacenamiento.

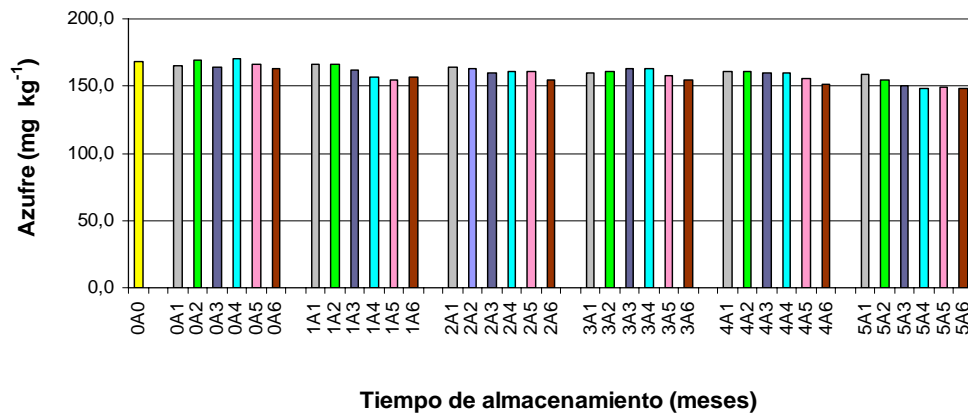


Figura 130.- Azufre frente al tiempo de almacenamiento.

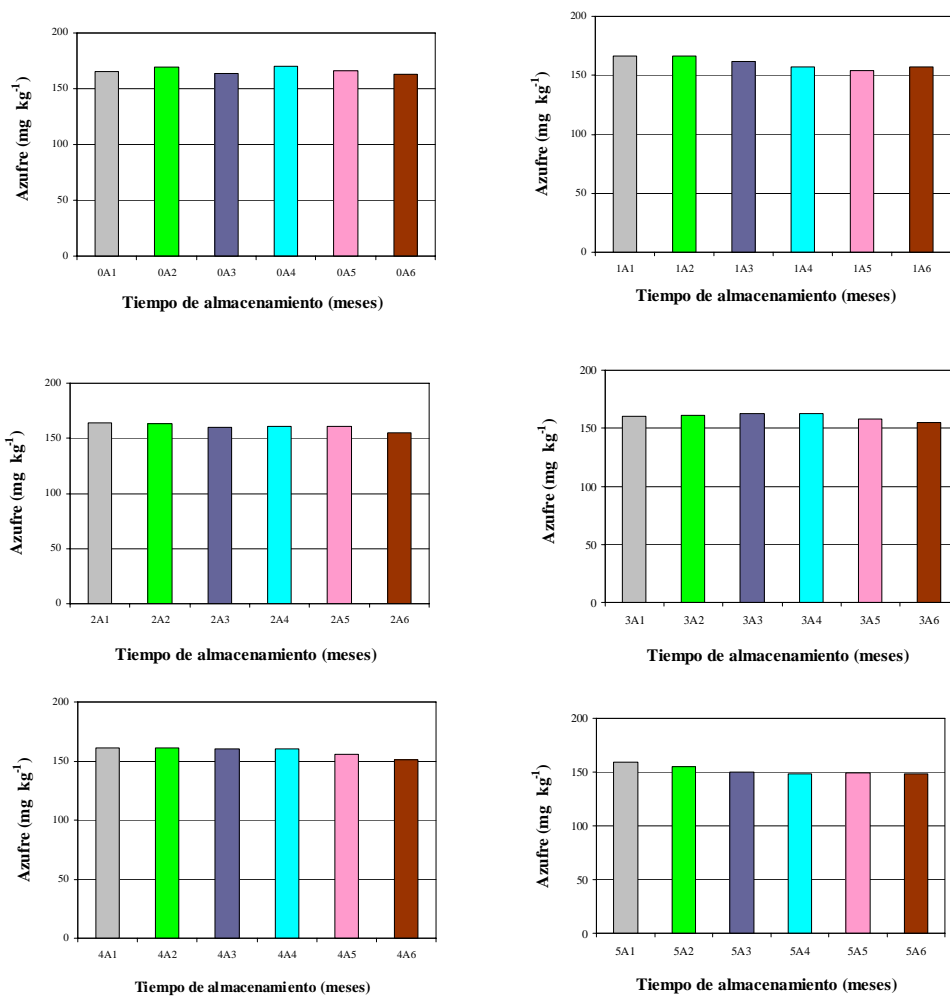


Figura 131.- Azufre frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

Al estudiar los datos obtenidos observamos que el contenido de azufre en las muestras es algo menor conforme aumenta el contenido de agua en las mismas y que para un mismo porcentaje de agua en las muestras la cantidad de azufre en las mismas disminuye ligeramente con el tiempo de almacenamiento.

III.2. GASÓLEO C Y SUS MEZCLAS.

El gasóleo C se especifica y diseña para su uso exclusivo como combustible; es el considerado dentro de la legislación española: gasóleo clase C o gasóleo de calefacción. Su uso está restringido para calderas y motores estáticos.

III.2.1. Densidad a 15°C (UNE EN ISO 3675).

Se ha estudiado la variación experimentada por la densidad de las muestras con el porcentaje de agua de las mismas en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año).

En primer lugar se ha procedido a representar gráficamente los valores de densidad obtenidos frente al % de agua contenido en las mismas. La medida de la densidad implica la medida simultánea de la temperatura a la cual tiene lugar el ensayo y la correspondiente corrección de la misma para dar su valor a 15°C. Para realizar este cambio se han usado las “ASTM-IP Petroleum Measurement Tables” publicadas por la American Society for Testing Materials.

La tabla siguiente recoge los valores de densidad obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 34 .- Densidad de las muestras en función del porcentaje de agua en ellas.

DENSIDAD (kg m ⁻³)											
0C		1C		2C		3C		4C		5C	
0C1	846,3	1C1	846,6	2C1	846,8	3C1	846,8	4C1	847,1	5C1	847,4
0C2	846,4	1C2	846,6	2C2	846,8	3C2	846,8	4C2	847,2	5C2	847,4
0C3	846,6	1C3	846,6	2C3	846,8	3C3	846,9	4C3	846,9	5C3	847,6
0C4	846,7	1C4	846,8	2C4	846,8	3C4	846,9	4C4	846,9	5C4	847,6
0C5	846,8	1C5	847,0	2C5	847,0	3C5	847,3	4C5	847,4	5C5	847,6
0C6	847,3	1C6	848,3	2C6	848,5	3C6	848,7	4C6	848,8	5C6	848,9

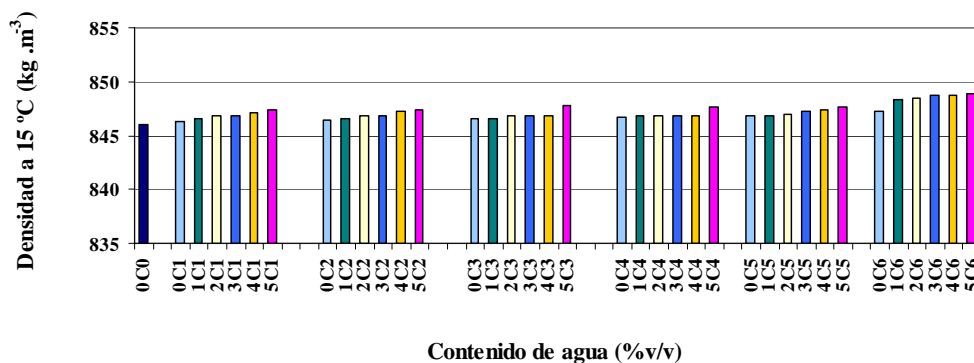


Figura 132.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

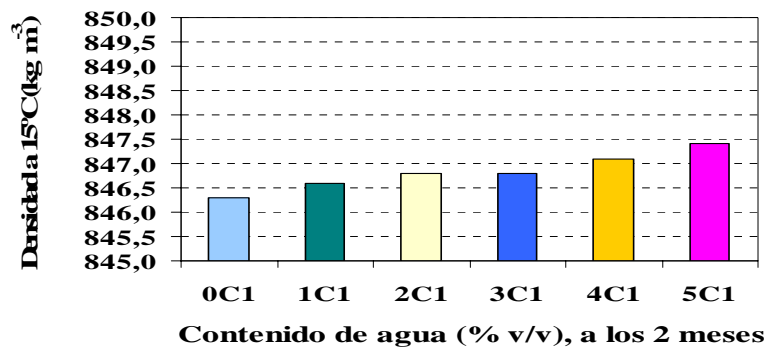


Figura 133.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos dos meses del tiempo de estudio.

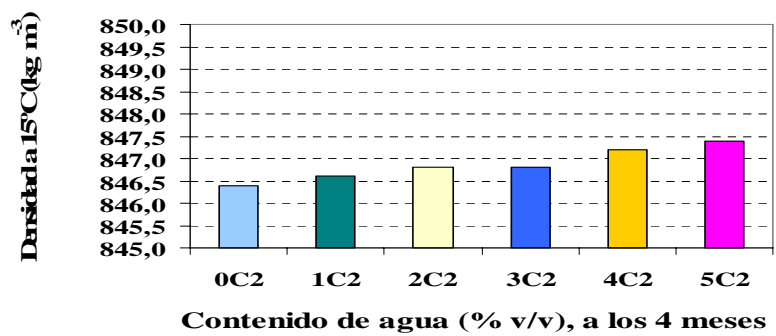


Figura 134.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos cuatro meses del tiempo de estudio

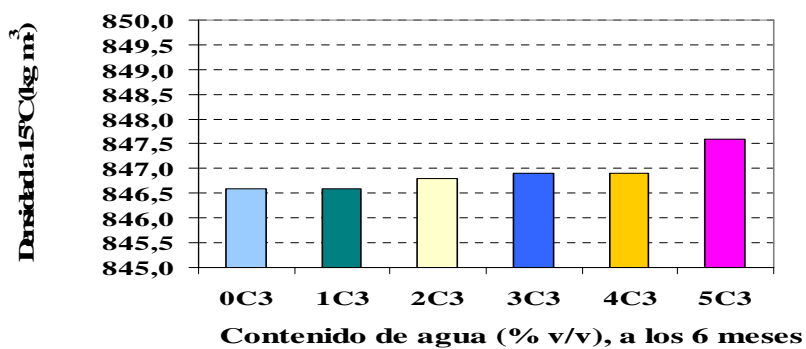


Figura 135.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos seis meses del tiempo de estudio.

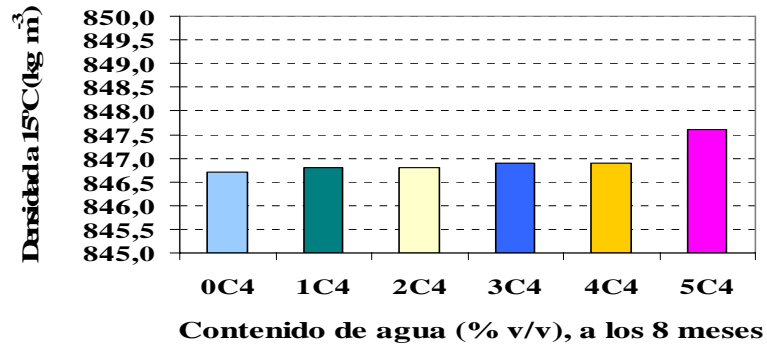


Figura 136.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos ocho meses del tiempo de estudio.

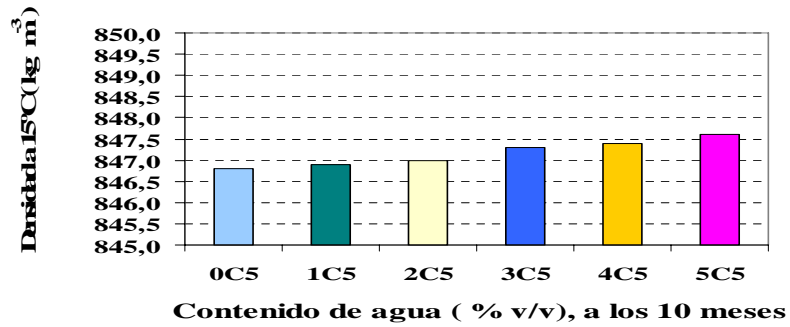


Figura 137.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos diez meses del tiempo de estudio.

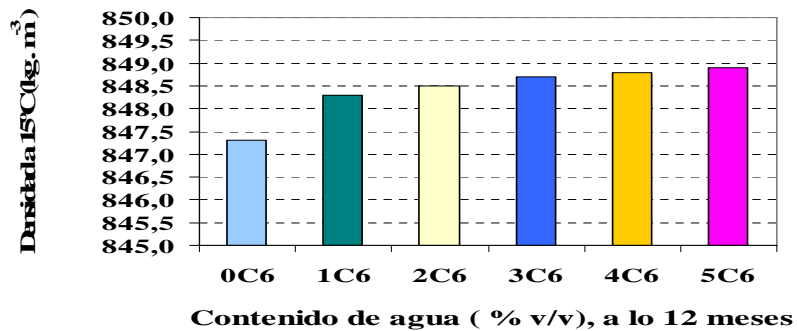


Figura 138.- Densidad frente al contenido de agua en las muestras transcurridos doce meses, tiempo total fijado para el estudio.

Al estudiar la gráfica (densidad / % agua) y sus ampliaciones parciales observamos que los valores de la densidad del gasóleo en las mezclas, sea cual sea el % de agua que contengan, es mayor que la del gasóleo C a partir del cual se han realizado dichas mezclas.

Según los resultados obtenidos podemos concluir que la densidad de las muestras es mayor que la densidad del gasóleo C a partir del cual se han realizado las mismas, varía con la cantidad de agua en la mezcla y crece ligeramente a medida que aumenta la proporción de ésta.

La distinta formulación del gasóleo de calefacción respecto al de automoción nos hace sospechar que en este caso el ligero aumento de la densidad en las mezclas puede estar relacionado con el aumento de las partículas en suspensión que incrementan la capacidad de emulsión del gasóleo con agua.

La densidad a 15 °C, para gasóleo de calefacción clase C (España) tiene que ser menor de 900 kg m⁻³ (R.D. 1700/2003 // R.D. 61/2006). El valor obtenido para la densidad a 15 °C del gasóleo C a partir del cual se han preparado las distintas mezclas ha sido de 846,0 kg m⁻³.

Como se puede observar en las gráficas, *ningún valor sale fuera del límite establecido en la legislación vigente.*

Se ha estudiado también la variación experimentada por la densidad con el tiempo de almacenamiento; para ello se ha procedido a representar gráficamente los valores de densidad obtenidos frente al tiempo para las distintas muestras.

La tabla siguiente recoge los valores de densidad obtenidos para cada muestra en función del tiempo transcurrido y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 35 .- Densidad de las muestras en función del tiempo de almacenamiento.

DENSIDAD (kg m ⁻³)												TIEMPO (meses)	
0C1	846,3	0C2	846,4	0C3	846,6	0C4	846,7	0C5	846,8	0C6	847,3		2
1C1	846,6	1C2	846,6	1C3	846,6	1C4	846,8	1C5	847,0	1C6	848,3		4
2C1	846,8	2C2	846,8	2C3	846,8	2C4	846,8	2C5	847,0	2C6	848,5		6
3C1	846,8	3C2	846,8	3C3	846,9	3C4	846,9	3C5	847,3	3C6	848,7		8
4C1	847,1	4C2	847,2	4C3	846,9	4C4	846,9	4C5	847,4	4C6	848,8		10
5C1	847,4	5C2	847,4	5C3	847,6	5C4	847,6	5C5	847,6	5C6	848,9		12

Al estudiar la gráfica (densidad / tiempo de almacenamiento) observamos que los valores de la densidad del gasóleo y el gasóleo en las mezclas, sea cual sea el % de agua que contengan, manifiestan una clara tendencia a aumentar ligeramente con el tiempo de almacenamiento.

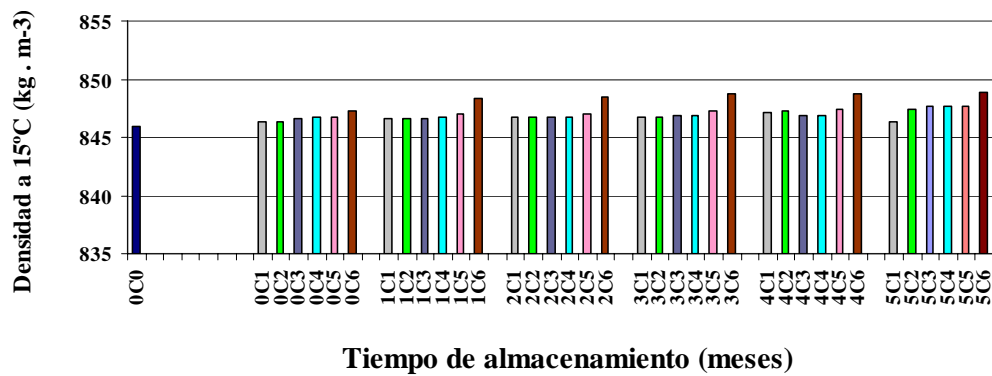


Figura 139.- Densidad frente al tiempo de almacenamiento para las distintas mezclas.

La observación de la gráfica anterior permite constatar que *la densidad aumenta con el tiempo de almacenamiento en el gasóleo C y en todas las mezclas estudiadas independientemente del porcentaje de agua presente en las mismas.* Este hecho es visualmente más claro en la observación de las ampliaciones parciales de la figura anterior:

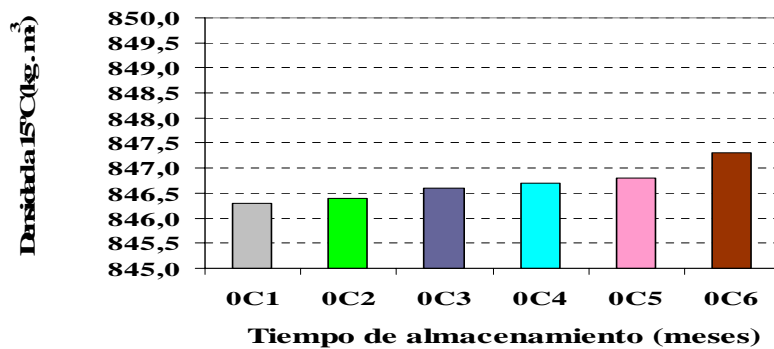


Figura 140.- Densidad de la muestra de gasóleo frente al tiempo de almacenamiento.

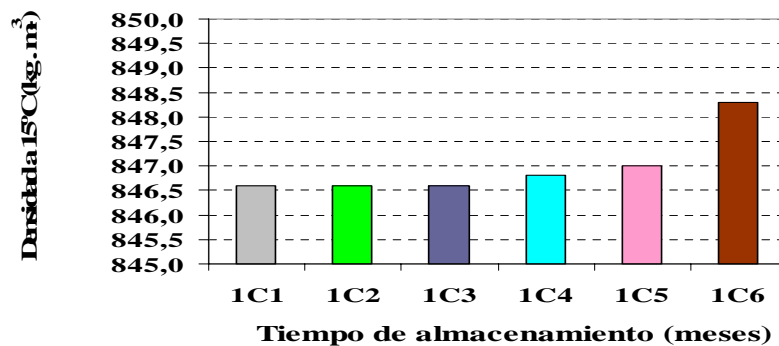


Figura 141.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 10 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

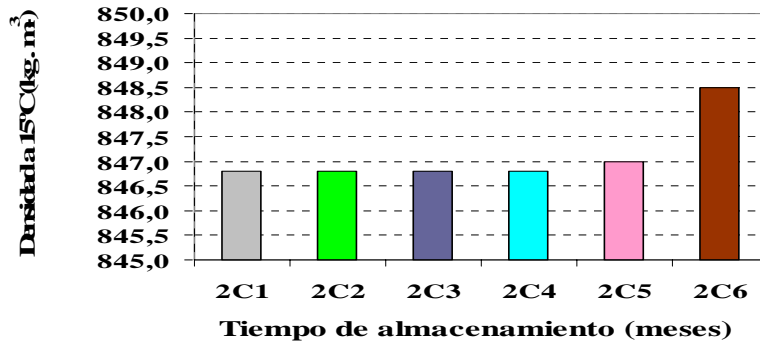


Figura 142.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 20 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

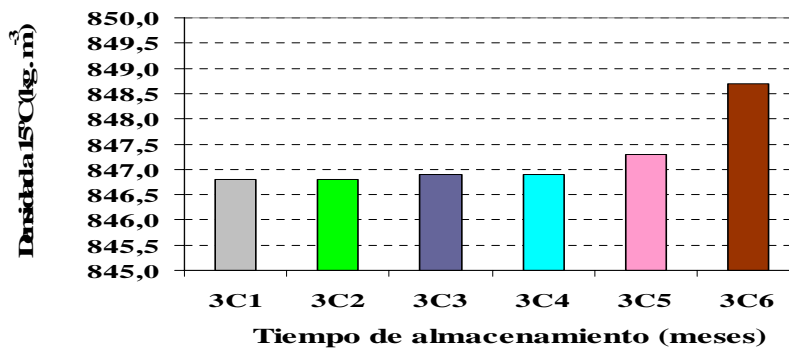


Figura 143.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 30 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

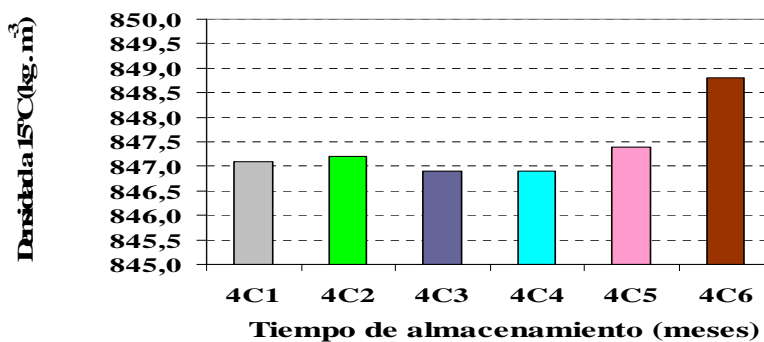


Figura 144.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 40 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

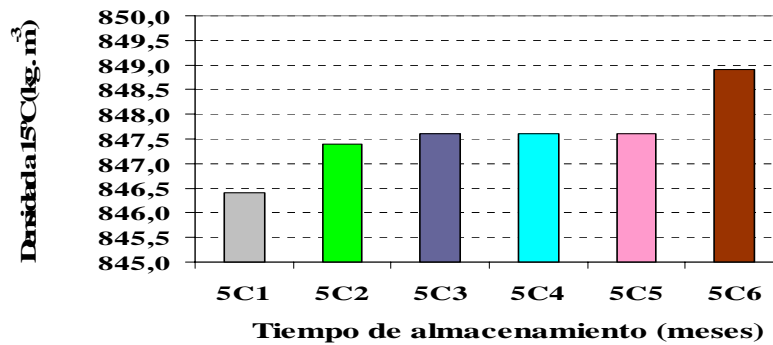


Figura 145.- Densidad de la muestra de gasóleo con un 50 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

El estudio permite afirmar que *la densidad del gasóleo C aumenta ligeramente conforme aumenta el tiempo de almacenamiento. En las mezclas con un 10, 20, 30, 40 y 50 % de agua, la densidad permanece prácticamente estable durante los primeros seis meses sufriendo a continuación un ligero aumento en la segunda parte del tiempo total de estudio. En ningún caso los valores obtenidos sobrepasan el límite establecido en la legislación vigente en el momento del muestreo.*

Como se destacó anteriormente los resultados guardan relación con los presentados en trabajos similares: concluyendo que la densidad sufre un ligero incremento con el tiempo de almacenamiento.

III.2.2. Transparencia y brillo (ASTM D 4176).

El término transparencia y brillo según ASTM D 4176, se refiere a la ausencia de turbidez o partículas visibles en el seno del combustible.

El ensayo se refiere a la mera observación visual.

En la observación de las muestras objeto de estudio a lo largo del periodo de tiempo marcado para el mismo constatamos que *con el paso del tiempo las muestras presentan turbidez y opacidad.*



Se observa en *las muestras formadas por mezclas de gasóleo C con agua en distintas proporciones que todas ellas, con independencia del % de agua, presentan en la interfase agua/gasoil una especie de alga producto de la degradación del producto al contacto con el agua. Esta interfase aumentó su tamaño con el paso del tiempo.*

III.2.3. Color (ASTM D 1500).

La determinación del color en los productos petrolíferos es utilizada como control de calidad de procesos y productos, sirve de indicador del grado de refinamiento del producto, de la contaminación, degradación u oxidación del diesel.

El gasóleo C presenta una coloración azul debida a la presencia de un agente colorante que se adiciona al producto por motivos fiscales. El tipo y la cantidad en que dicho producto se adiciona están perfectamente recogidos en la legislación relativa a las especificaciones de calidad del producto.

La Orden PRE/3493/2004, modifica la Orden PRE/1724/2002, por la que se aprueban los trazadores y marcadores que deben incorporarse a determinados hidrocarburos para la aplicación de los tipos reducidos establecidos en la Ley 38/1992, de Impuestos Especiales. Esta Orden establece tanto el producto que constituye el marcador fiscal para el gasóleo, como la proporción mínima en que dicho marcador ha de incorporarse al mismo; por cada 1.000.000 litros de combustible:

- Una cantidad, no inferior a seis kilogramos ni superior a nueve kilogramos, de N-etil-N-[2-(1-isobutoxi)etil]-4-fenil azoanilina (núm. CAS 34432-92-3).
- Un colorante azul que origine en el gasóleo una absorbancia superior a 0,50 medida entre 640 y 660 nanómetros con cubetas de 10 mm de paso de luz frente a iso octano.

El color azul del gasóleo C es una consecuencia del agente colorante fiscal añadido al mismo para poder controlar desde la administración el uso correcto del mismo, por estar sometido a distinto gravamen impositivo que el gasóleo de automoción.

Se considero innecesario el estudio de este parámetro en las muestras objeto de este estudio. Destacamos, sin embargo, que la observación visual de las muestras a lo largo del tiempo muestra un oscurecimiento progresivo de las mismas.

III.2.4. Viscosidad cinemática a 40 °C (UNE EN ISO 3104).

Se ha estudiado la variación experimentada por la viscosidad cinemática a 40 °C con el porcentaje de agua contenido en las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año).

Se ha procedido a representar gráficamente primero los valores de viscosidad cinemática obtenidos en mm² s⁻¹ (centiStokes) frente al contenido de agua, a lo largo del tiempo de estudio.

La viscosidad cinemática del gasóleo C a partir del cual se han preparado las mezclas es de 2,52 mm² s⁻¹ (centiStokes). La legislación establece que el gasóleo C tendrá como máximo una viscosidad de 7 mm² s⁻¹ (centiStokes), pero no establece un mínimo.

La tabla siguiente recoge los valores de la viscosidad cinemática a 40 °C obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las representaciones gráficas.

Tabla 36.- Viscosidad cinemática a 40 °C.

VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40°C (mm ² s ⁻¹)												
0C	1C		2C		3C		4C		5C			
0C1	2,52	1C1	2,52	2C1	2,52	3C1	2,52	4C1	2,52	5C1	2,53	2
0C2	2,52	1C2	2,52	2C2	2,52	3C2	2,52	4C2	2,52	5C2	2,53	4
0C3	2,53	1C3	2,53	2C3	2,53	3C3	2,53	4C3	2,54	5C3	2,55	6
0C4	2,53	1C4	2,53	2C4	2,53	3C4	2,54	4C4	2,54	5C4	2,55	8
0C5	2,55	1C5	2,54	2C5	2,55	3C5	2,56	4C5	2,56	5C5	2,56	10
0C6	2,56	1C6	2,54	2C6	2,56	3C6	2,56	4C6	2,56	5C6	2,56	12

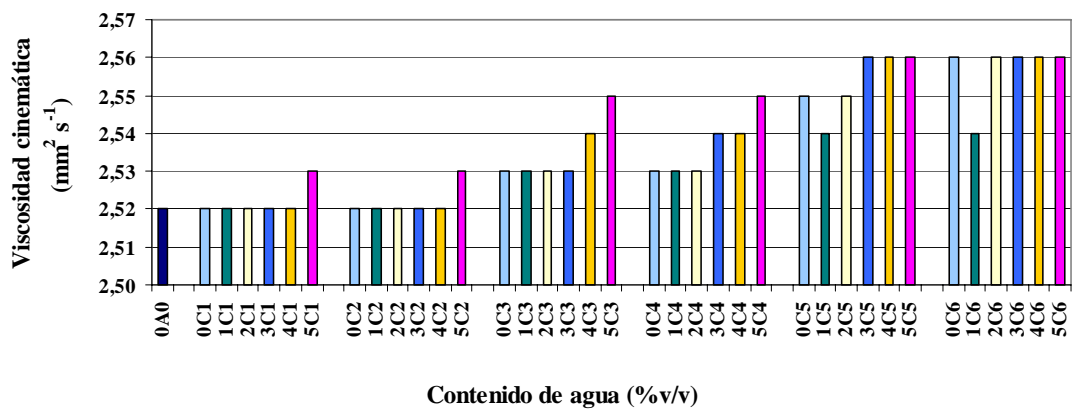


Figura 146.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

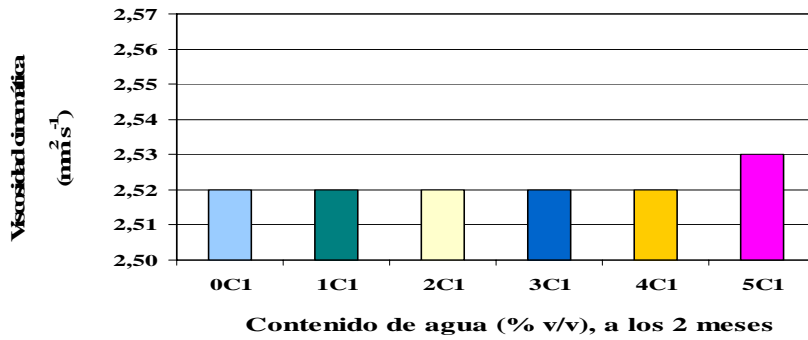


Figura 147.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos dos meses del tiempo de estudio.

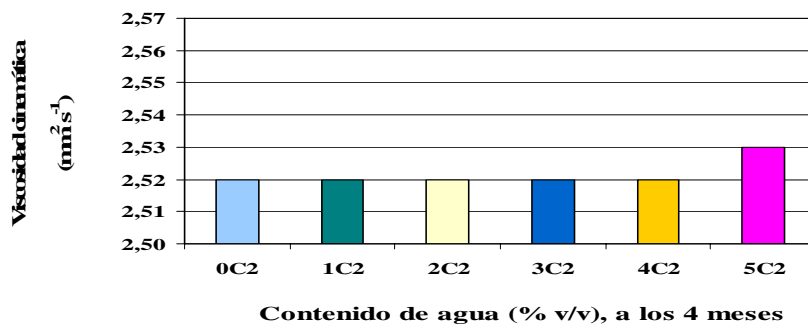


Figura 148.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos cuatro meses del tiempo de estudio.

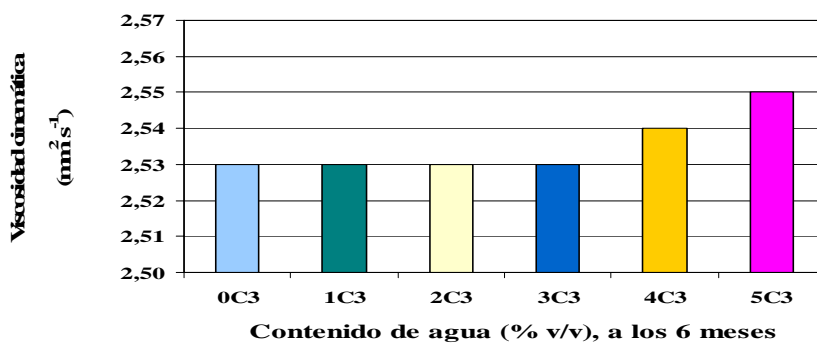


Figura 149.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos seis meses del tiempo de estudio.

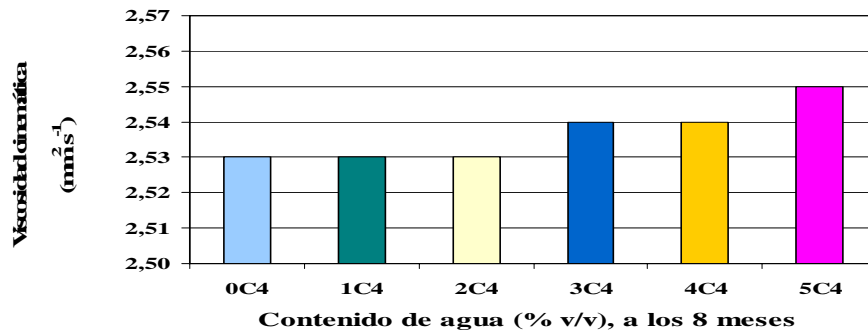


Figura 150.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos ocho meses del tiempo de estudio.

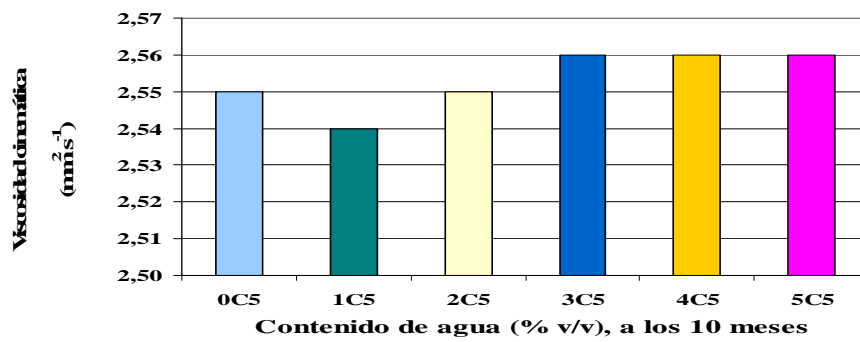


Figura 151.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras transcurridos diez meses del tiempo de estudio.

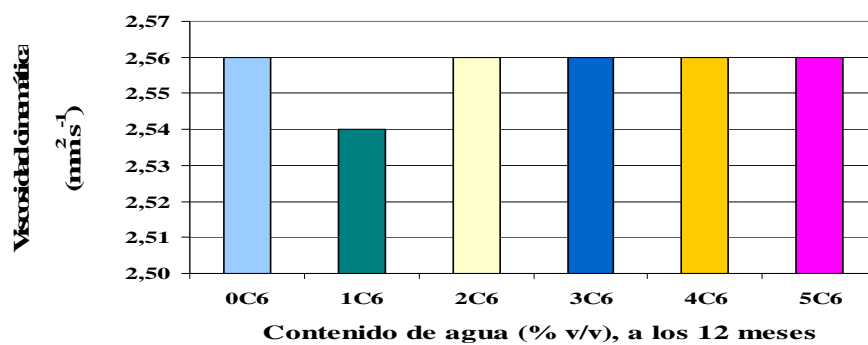


Figura 152.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al contenido de agua en las muestras completado el tiempo de estudio.

En las figuras anteriores se observa:

- durante los cuatro primeros meses de estudio las mezclas con un contenido de agua del 10, 20, 30 y 40 % presentan el mismo valor de viscosidad cinemática que el gasóleo C a partir del cual se han originado; este valor aumenta ligeramente en la mezcla con un 50 % de agua.
- entre los cuatro y los ocho meses de almacenamiento, la viscosidad cinemática para el gasóleo C aumenta respecto al período de estudio anterior, este valor se mantiene para las mezclas con un contenido de agua del 10 y 20 % y aumenta ligeramente en las mezclas con un 30, 40 y 50 % de agua.
- durante la última parte del estudio se observa un nuevo aumento de la viscosidad cinemática del gasóleo C respecto a períodos anteriores; las mezclas tienden a alcanzar este mismo valor para la viscosidad cinemática a 40 °C.

Se ha estudiado la variación experimental por la viscosidad cinemática a 40 °C con el tiempo de almacenamiento.

Se ha procedido a representar gráficamente los valores de viscosidad cinemática obtenidos en $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ (centistokes) frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos en períodos bimensuales hasta alcanzar el año. A continuación se insertan las figuras correspondientes a dichas representaciones.

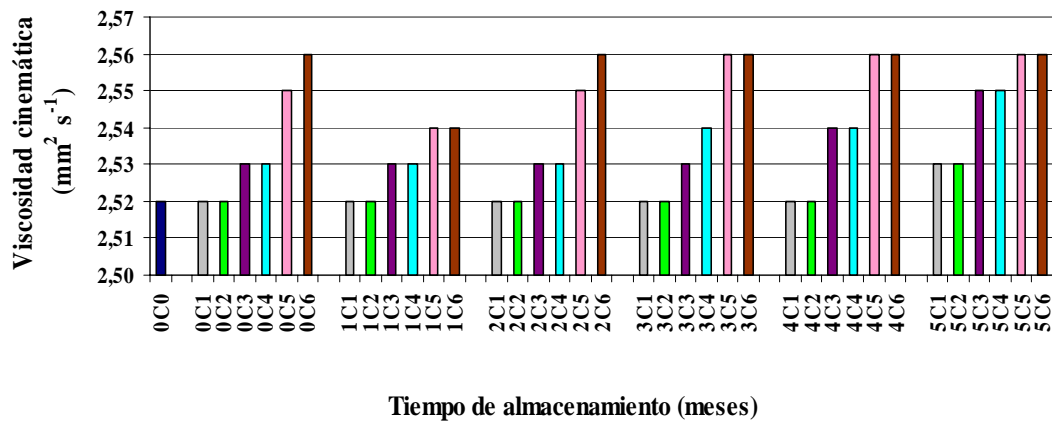


Figura 153.- Viscosidad cinemática a 40 °C frente al tiempo de almacenamiento durante el tiempo total de estudio.

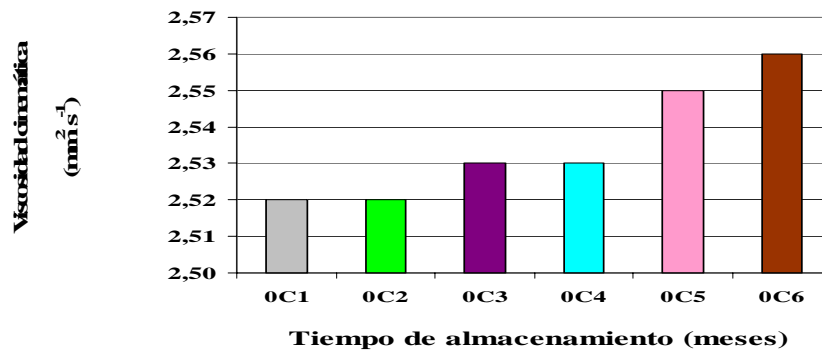


Figura 154.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo frente al tiempo de almacenamiento.

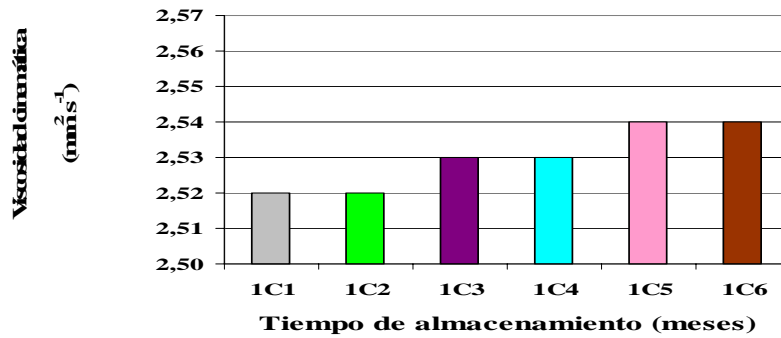


Figura 155.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 10 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

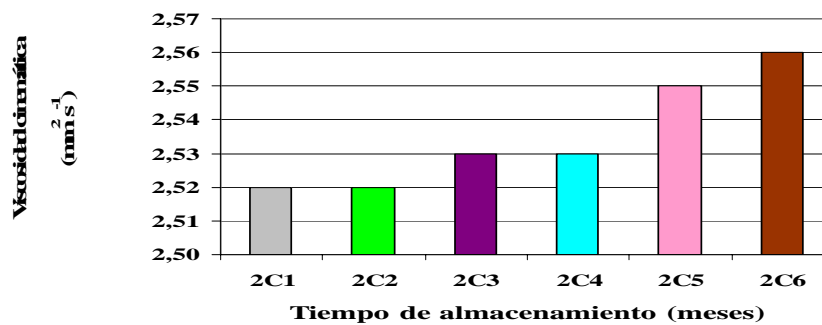


Figura 156.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 20 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

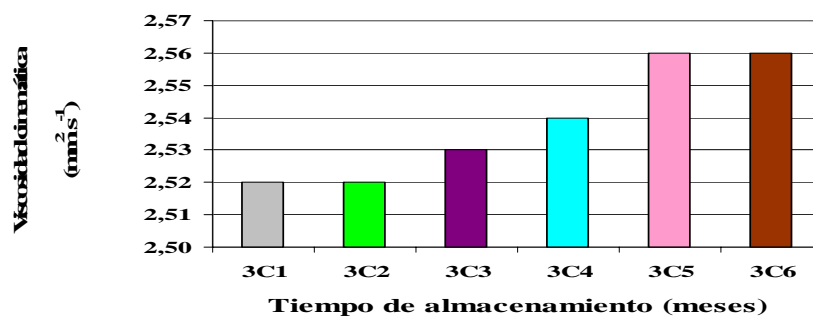


Figura 157.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 30 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

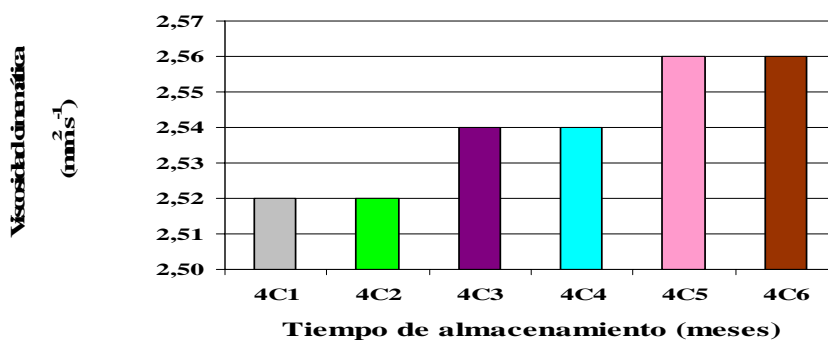


Figura 158.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 40 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

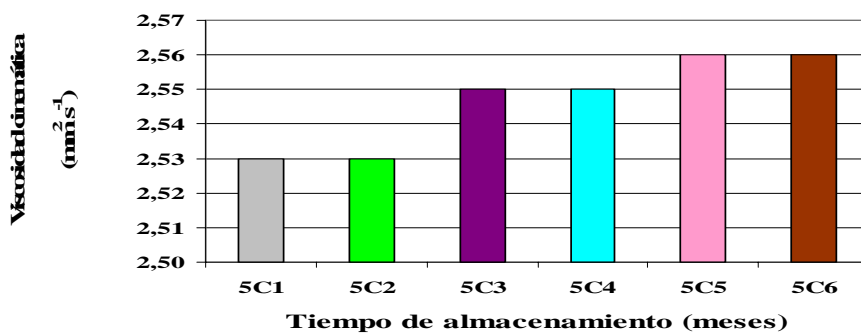


Figura 159.- Viscosidad cinemática a 40 °C de la muestra de gasóleo con un 50 % de agua frente al tiempo de almacenamiento.

Al estudiar la gráfica (viscosidad cinemática a 40 °C / tiempo de almacenamiento) y sus ampliaciones parciales observamos que la viscosidad cinemática a 40 °C del gasóleo C aumenta ligeramente con el tiempo de almacenamiento.

- La viscosidad cinemática a 40 °C del gasóleo en las mezclas se mantiene constante e igual al valor de la viscosidad cinemática a 40 °C del gasóleo C a partir del cual se han formado las muestras para las muestras con un 10, 20, 30 y 40 % de agua durante los cuatro primeros meses del estudio.
- A partir del cuarto mes de almacenamiento todas las muestras muestran una clara tendencia al aumento progresivo de la viscosidad cinemática a 40 °C, hasta alcanzar el mismo valor a partir del décimo mes del tiempo de estudio en las mezclas con un contenido del 30, 40 y 50 % de agua.

Se aprecia una tendencia muy ligera al incremento de la viscosidad cinemática con el porcentaje de agua presente en las mezclas a partir del cuarto mes de almacenamiento para todas las proporciones de agua en contacto con el gasóleo C. Este ligero incremento no resulta significativo desde el punto de vista operativo.

Estos resultados se corresponden con lo esperado, trabajos de investigación realizados sobre combustibles de destilación directa establecen que la viscosidad muestra una clara tendencia a aumentar con el tiempo de almacenamiento bajo condiciones de degradación oxidativa.

III.2.5. Punto de Inflamación (UNE EN ISO 2719).

Se ha estudiado la variación experimentada por el punto de inflamación con el porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento. Se ha procedido a determinar el punto de inflamación de cada una de las muestras a lo largo del tiempo marcado para el estudio. Para realizar esta determinación se ha seguido escrupulosamente las indicaciones de la norma UNE EN ISO 2719: método Pensky-Martens en vaso cerrado.

El punto de inflamación se expresa en °C y los distintos valores obtenidos a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas se representan frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

La legislación establece para el gasóleo de calefacción clase C un valor mínimo para el punto de inflamación de 60 °C y unas condiciones de ensayo referenciadas en la norma bajo la cual se ha procedido a su realización.

El valor obtenido para el *punto de inflamación para el gasóleo C (0C0) antes de su mezcla con distintos porcentajes de agua fue de 65 °C.*

La tabla siguiente recoge los valores del punto de inflamación obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 37 .- Punto de inflamación de las muestras.

PUNTO DE INFLAMACIÓN (°C)												
0C		1C		2C		3C		4C		5C		
0C1	65	1C1	65	2C1	65	3C1	65	4C1	65	5C1	65	2
0C2	65	1C2	65	2C2	65	3C2	65	4C2	65	5C2	65	4
0C3	66	1C3	65	2C3	66	3C3	66	4C3	66	5C3	66	6
0C4	66	1C4	66	2C4	65	3C4	65	4C4	65	5C4	65	8
0C5	65	1C5	66	2C5	66	3C5	65	4C5	65	5C5	66	10
0C6	65	1C6	66	2C6	65	3C6	65	4C6	65	5C6	66	12

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del punto de inflamación de las muestras frente al contenido de agua en las mismas durante el tiempo total de estudio y en los sucesivos períodos marcados para el mismo.

El estudio de las representaciones gráficas constata que *el punto de inflamación se ha mantenido en un valor prácticamente constante* a lo largo del tiempo establecido para la realización del estudio con independencia del porcentaje de agua en las mezclas.

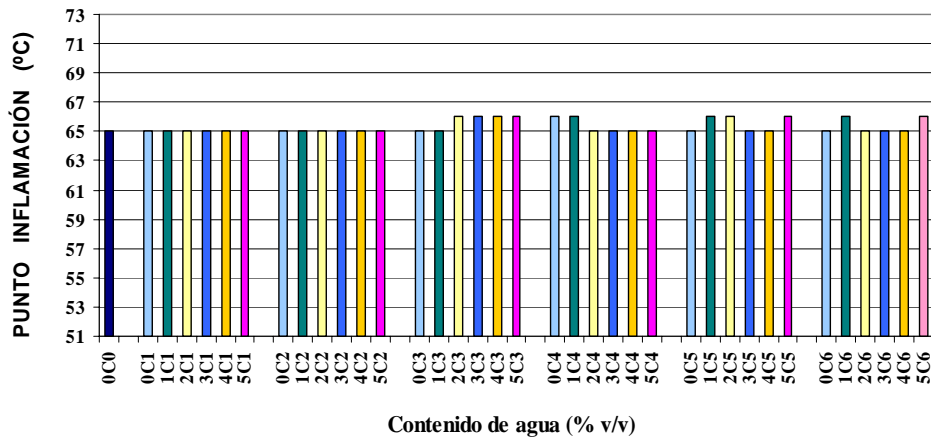


Figura 160.- Punto de inflamación frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

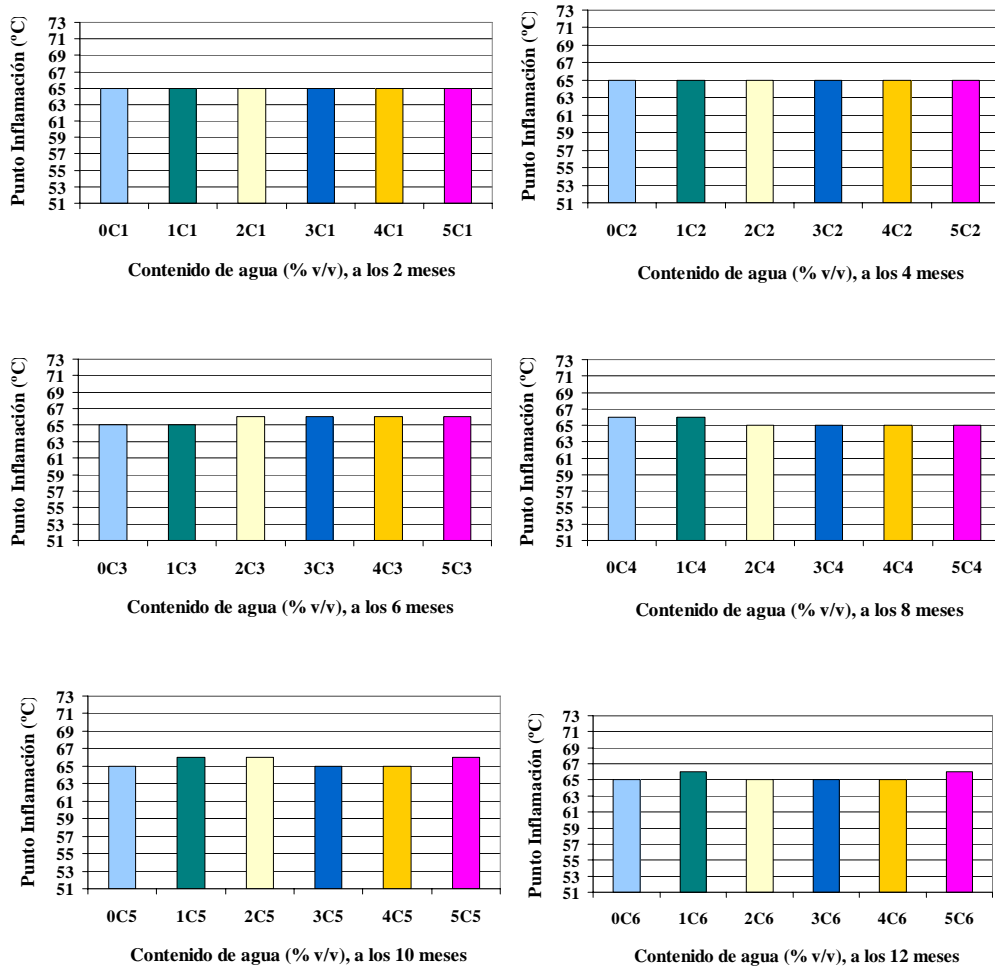


Figura 161.- Punto de inflamación frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del punto de inflamación de las muestras frente al tiempo de almacenamiento.

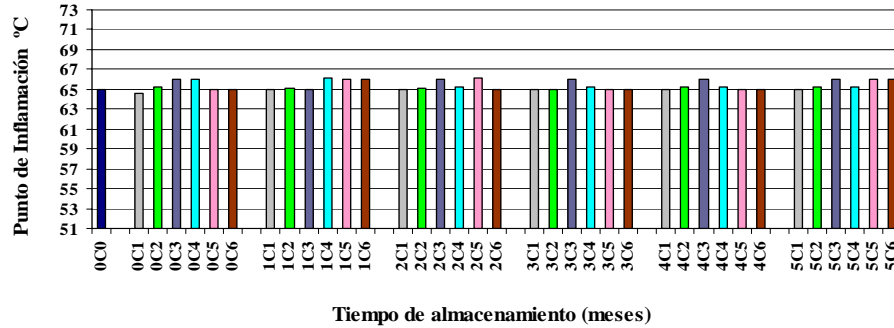


Figura 162.- Punto de inflamación frente al tiempo de almacenamiento.

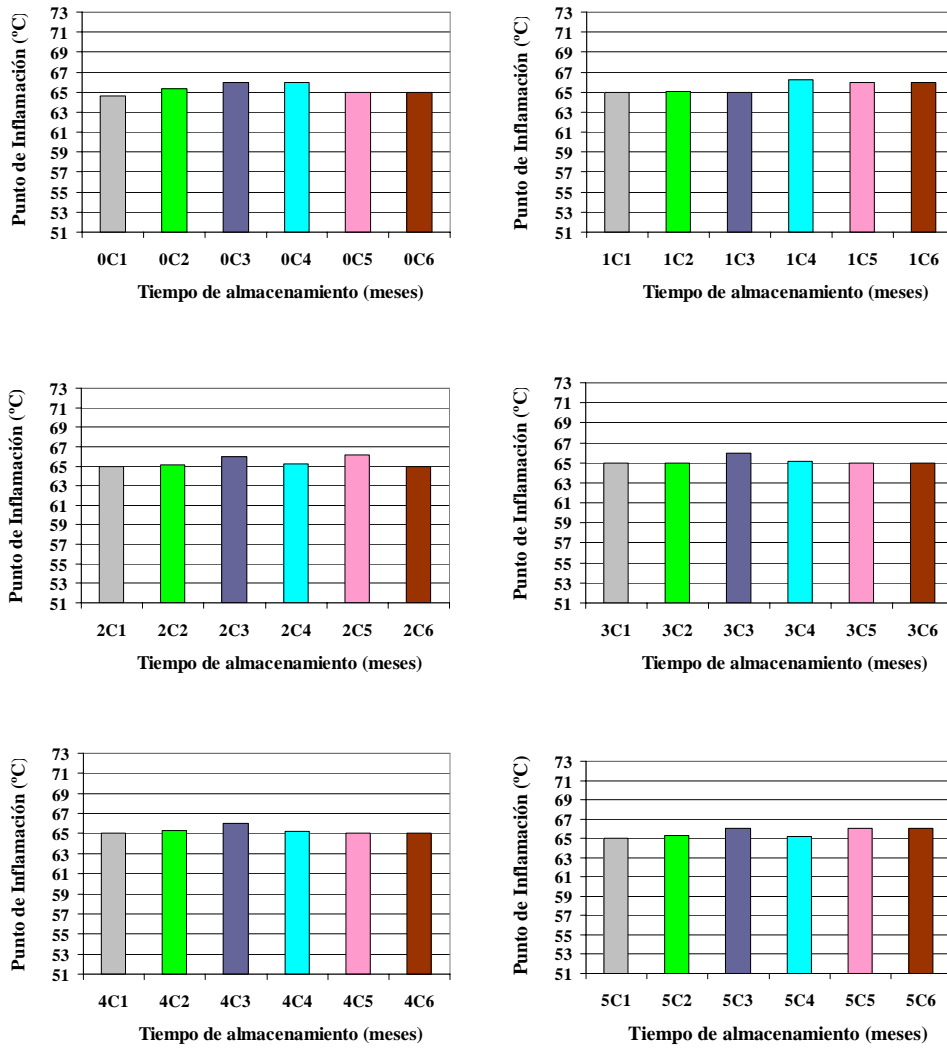


Figura 163.- Punto de inflamación frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

El estudio de las representaciones gráficas constata, como en el caso anteriormente estudiado del gasóleo A y sus mezclas con agua en distintas proporciones, que *el punto de inflamación se ha mantenido en un valor prácticamente constante en todas las muestras a lo largo del tiempo* establecido para la realización del estudio.

La pequeña variación registrada en alguna de las muestras con el tiempo no es significativa ya que se encuentra dentro de los límites de precisión establecidos por la norma.

III.2.6. Punto de obstrucción de filtro en frío (UNE EN 116).

Se ha estudiado la variación experimentada por el punto de obstrucción al filtro en frío con el tiempo de almacenamiento y con el porcentaje de agua de las muestras; para ello se ha procedido a representar gráficamente los valores obtenidos en °C a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales y frente al % de agua contenido en las mismas.

La tabla siguiente recoge los valores del punto de obstrucción al filtro en frío obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 38 .- Punto de obstrucción al filtro en frío de las muestras.

POFF (°C)												
0C		1C		2C		3C		4C		5C		
0C1	-17	1C1	0	2C1	0	3C1	-5	4C1	-6	5C1	-6	2
0C2	-18	1C2	-19	2C2	-20	3C2	-1	4C2	0	5C2	0	4
0C3	-17	1C3	-6	2C3	-19	3C3	-20	4C3	-18	5C3	-18	6
0C4	-16	1C4	-4	2C4	-20	3C4	-19	4C4	-17	5C4	-16	8
0C5	-16	1C5	-5	2C5	-1	3C5	-1	4C5	-4	5C5	-4	10
0C6	-17	1C6	-9	2C6	-11	3C6	-11	4C6	-10	5C6	-9	12

Los valores obtenidos han resultado muy aleatorios a lo largo de todo el tiempo de estudio.

Dada la alta variabilidad en los mismos, como en el caso del gasóleo A, se extremaron las comprobaciones rutinarias en cuanto al correcto funcionamiento del equipo empleado en la determinación; se comprobó repetidas veces el buen funcionamiento del mismo empleando para ello patrones certificados.

No se ha eliminado el agua antes de las medidas, a pesar de que en un análisis de calidad es preciso eliminarla si se detecta su presencia, precisamente para tratar de evaluar el efecto de su presencia.

La legislación no establece diferencias en cuanto al valor límite permitido para el punto de obstrucción al filtro en frío, POFF, según estemos en el período de invierno o de verano. El límite establecido es - 6 °C.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas de los valores obtenidos para los valores obtenidos del punto de obstrucción de filtros en frío de las muestras objeto de estudio frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento.

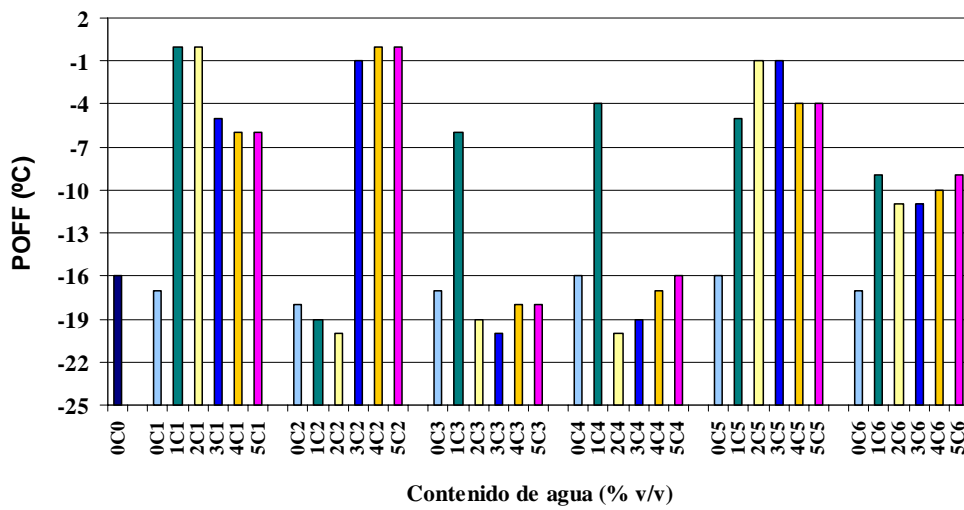


Figura 164.- POFF frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

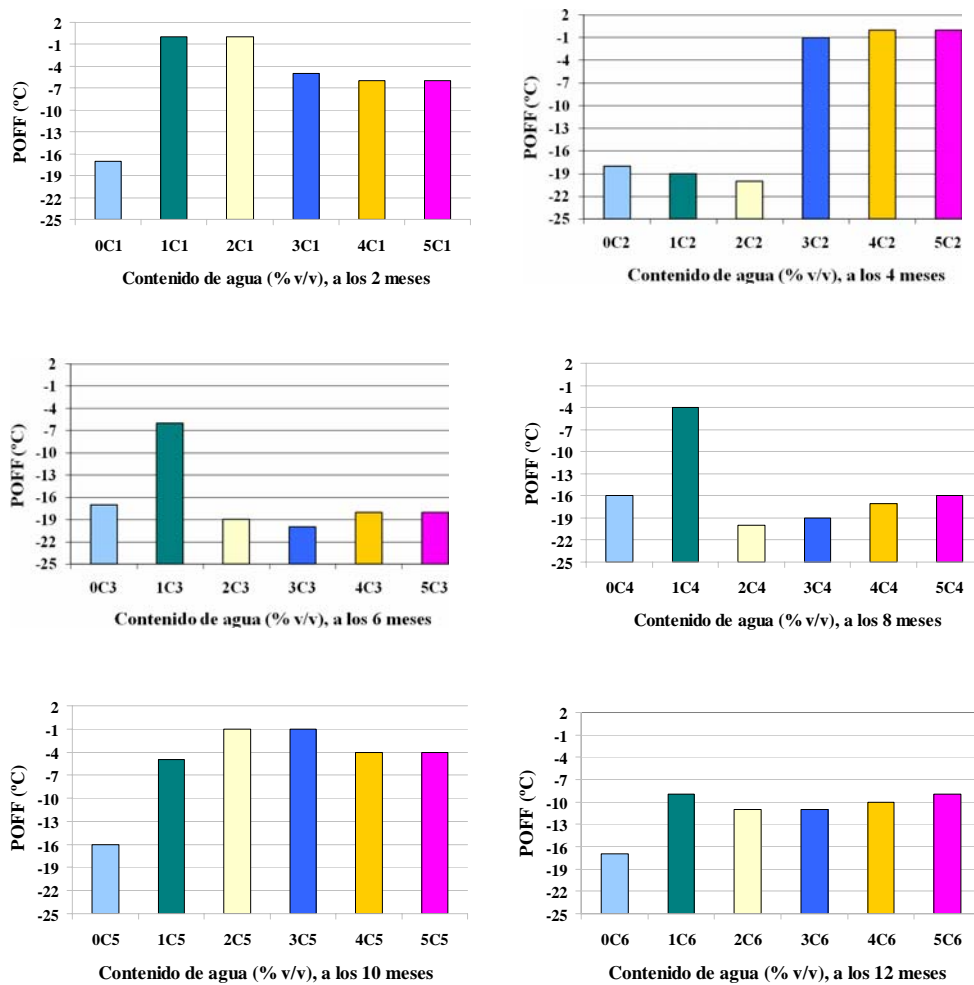


Figura 165.- POFF frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

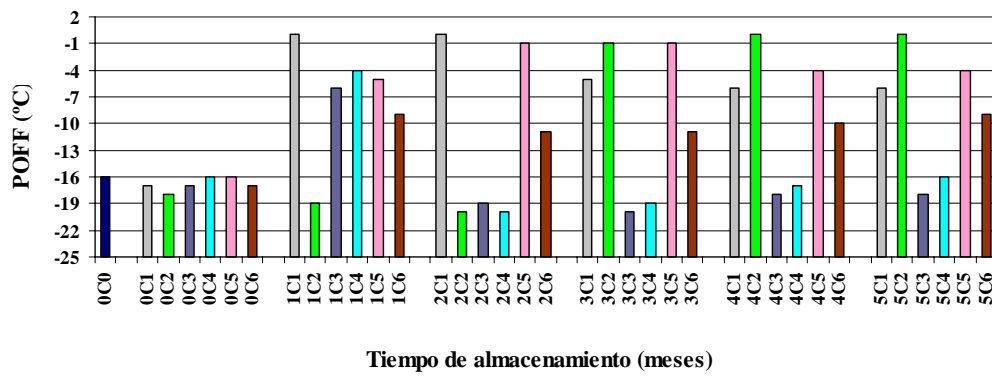


Figura 166.- POFF frente al tiempo de almacenamiento.

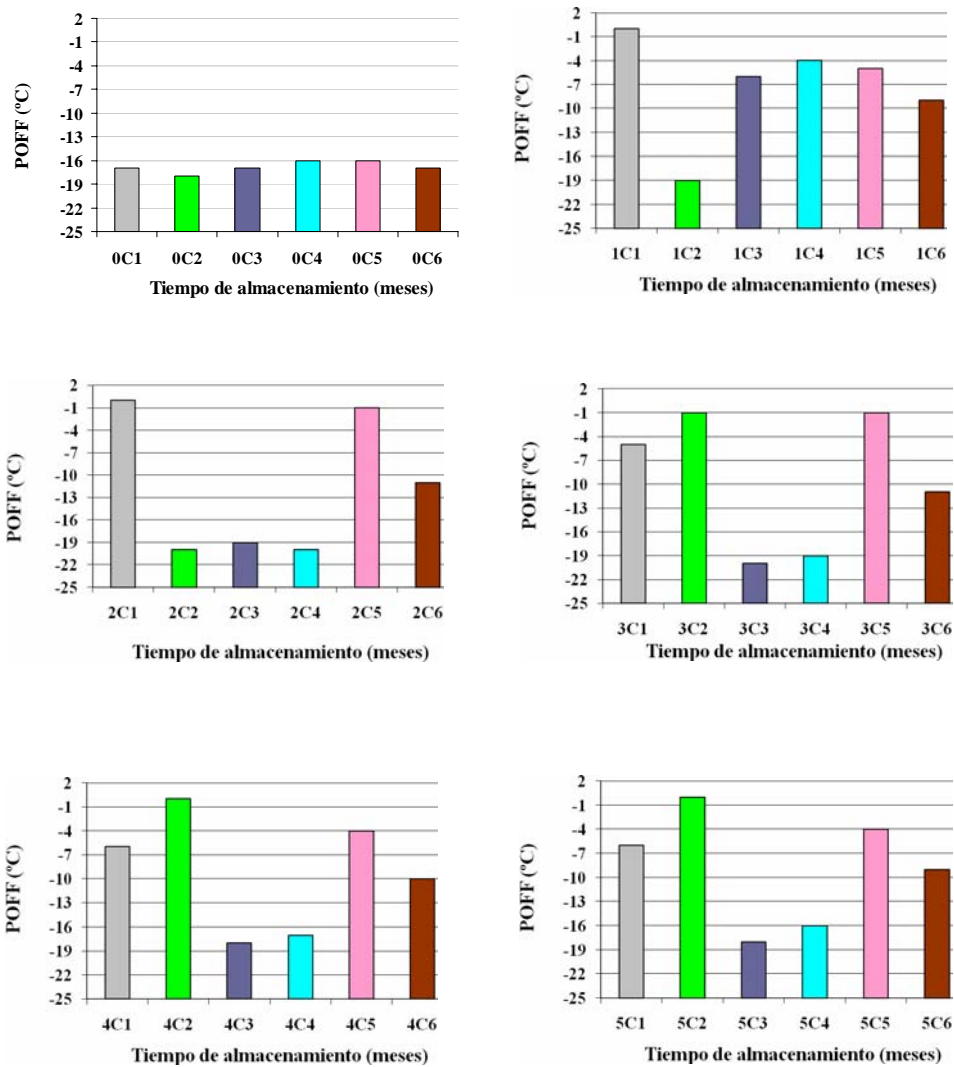


Figura 167.- POFF frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

La conclusión a la que se llega de un estudio detallado de los resultados, una vez comprobadas las condiciones correctas de operación, es coincidente a la obtenida en el estudio de este parámetro en el gasóleo de automoción y sus mezclas con distinto porcentaje de agua: al tener las muestras distintos porcentajes de agua, todos ellos muy altos, el filtro se ve obstruido por cristales de hielo antes que por los cristales de parafina que serían los que en condiciones óptimas de calidad obstruirían el filtro.

No se debe olvidar que el POFF se ve notablemente influenciado por la composición del combustible, fundamentalmente por el porcentaje de parafinas.

El POFF puede alterarse cuando el combustible sufre calentamientos y enfriamientos o cuando se producen fenómenos de estratificación en almacenamientos prolongados, fenómenos significativos en el caso de este tipo de combustible al ser utilizado en calderas y grandes máquinas estacionarias.

III.2.7. Contaminación total (contenido de partículas sólidas) (UNE EN 12662).

A pesar de que este parámetro no se encuentra especificado para este tipo de combustible, gasóleo C, se ha determinado en las muestras objeto de estudio. Se ha seguido el mismo procedimiento que en el caso de las muestras obtenidas a partir de gasóleo de automoción, clase A.

La toma de muestras se hizo sin agitar la botella como es preceptivo en la norma, debido a que estamos con mezclas de gasóleo con agua. Por ello no estamos midiendo el contenido de partículas generadas durante un determinado tiempo de almacenamiento, sino las que en el momento del análisis se encuentran en el seno del combustible. Las partículas se van formando en el seno del combustible, condensan y precipitan formando sedimentos en el fondo de la botella.

La determinación de la contaminación total se llevó a cabo mediante gravimetría. El análisis gravimétrico es el método usualmente empleado; es fácil de llevar a cabo, y de gran sensibilidad aunque se necesita una gran cantidad de muestra para obtener resultados adecuados.

La tabla siguiente recoge los valores de contaminación total obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 39.- Contaminación total de las muestras.

CONTAMINACIÓN TOTAL (mg kg ⁻¹)												
0C		1C		2C		3C		4C		5C		
0C1	9,0	1C1	4,0	2C1	13,9	3C1	2,6	4C1	4,6	5C1	21,7	2
0C2	4,5	1C2	2,4	2C2	3,0	3C2	1,5	4C2	3,1	5C2	6,0	4
0C3	19,8	1C3	3,6	2C3	4,8	3C3	14,7	4C3	4,1	5C3	17,8	6
0C4	8,6	1C4	13,4	2C4	8,7	3C4	10,8	4C4	5,6	5C4	7,4	8
0C5	6,2	1C5	2,6	2C5	2,3	3C5	8,1	4C5	1,1	5C5	1,7	10
0C6	12,3	1C6	4,8	2C6	4,9	3C6	12,8	4C6	4,8	5C6	4,6	12

El valor obtenido para el parámetro “contaminación total” (contenido en partículas sólidas) para el gasóleo C (0C0) antes de su mezcla con distintos porcentajes de aguas fue de 6,3 mg kg⁻¹.

La primera observación de los datos obtenidos, a través de la tabla, permite apreciar que la cantidad de partículas no sigue una tendencia definida, crece y decrece de forma aleatoria.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas de los valores obtenidos para la contaminación total, contenido en partículas sólidas, de las muestras objeto de estudio frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento.

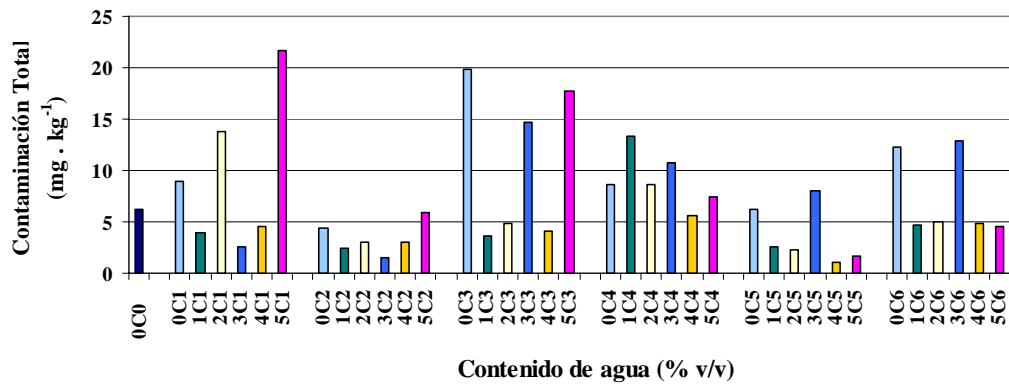


Figura 168.- Contaminación total frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

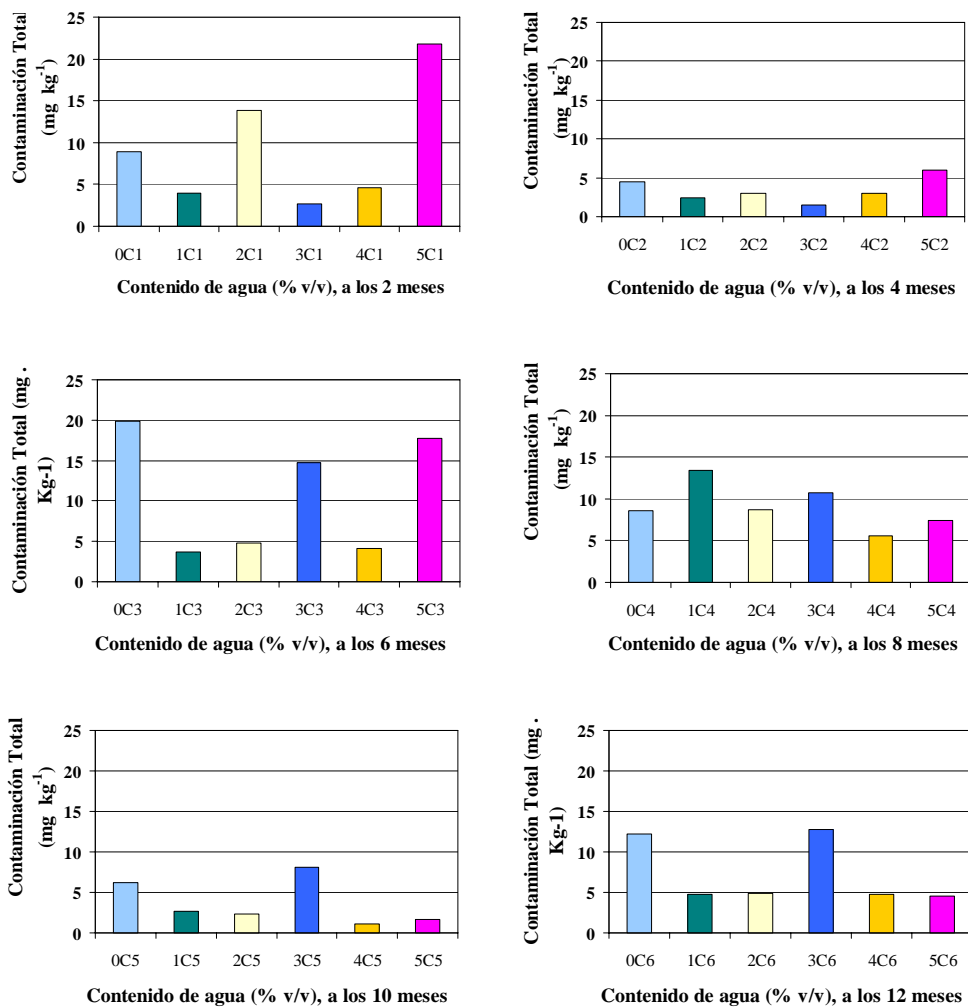


Figura 169.- Contaminación total frente al contenido de agua en las muestras para los distintos periodos de tiempo de estudio.

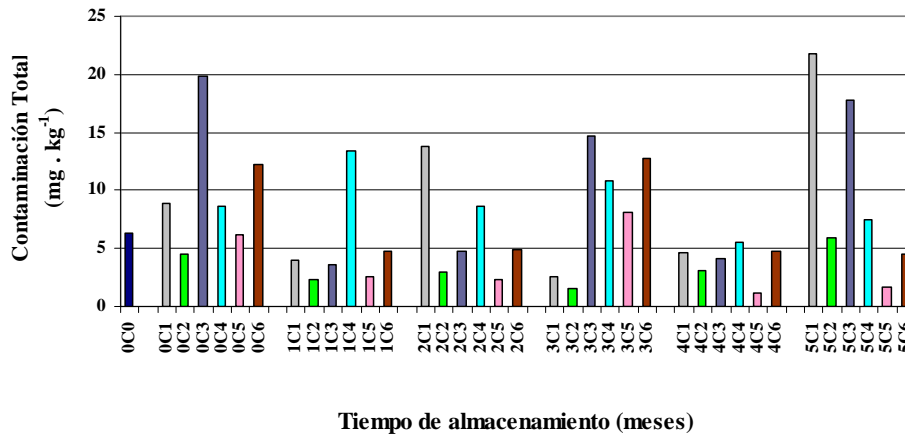


Figura 170.- Contaminación total frente al tiempo de almacenamiento.

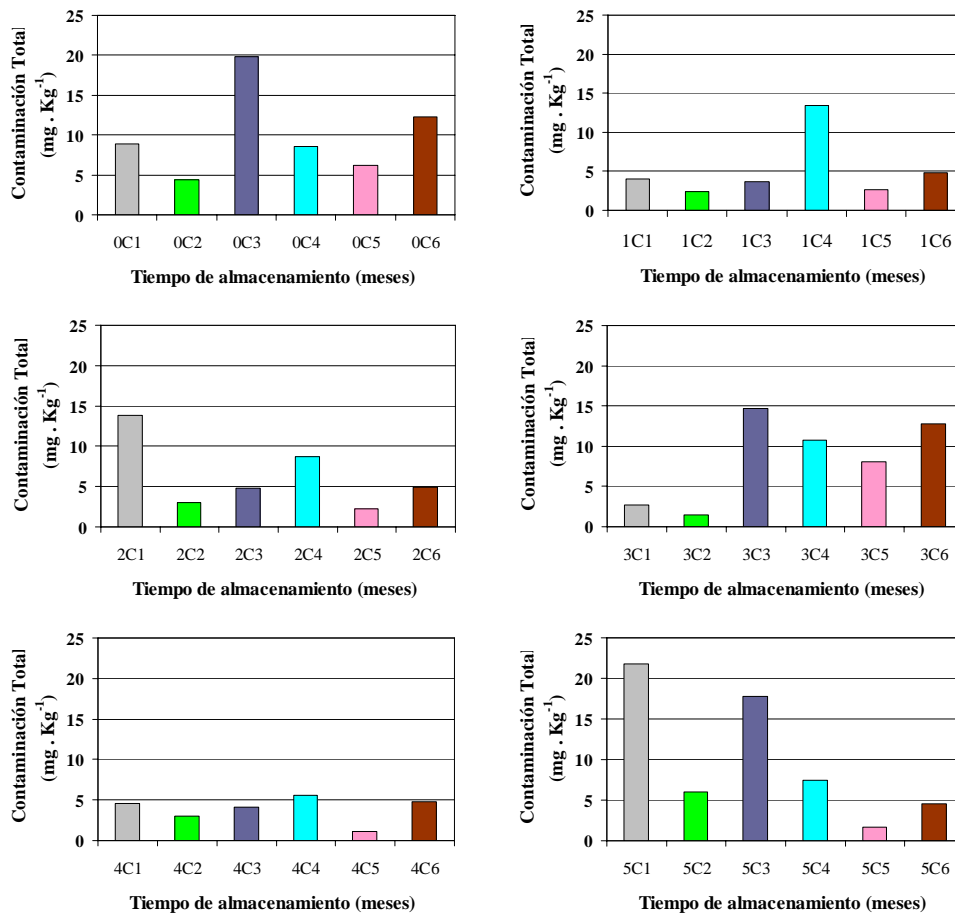


Figura 171.- Contaminación total frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

III.2.8. Contenido de Agua (Karl-Fischer) (EN ISO 12937).

Se ha determinado el contenido de agua (Karl Fisher) en las muestras al objeto de estudiar la variación experimentada por este parámetro en función del porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento de las mismas.

Este parámetro no se encuentra especificado para el gasóleo de calefacción, gasóleo C, si para el gasóleo de automoción, gasóleo A y para el gasóleo marítimo/pesquero, gasóleo B.

La determinación se ha llevado a cabo utilizando como método de ensayo el establecido en la norma EN ISO 12937 fijado como adecuado para la determinación del contenido de agua en el gasóleo de automoción según la legislación al efecto.

Los distintos valores obtenidos a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas se representan frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

La tabla siguiente recoge los valores del contenido de agua (Karl Fisher) obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 40.- Contenido de agua (Karl Fisher) de las muestras.

AGUA (Karl Fisher) (mg kg ⁻¹)												
0C	1C	2C	3C	4C	5C							
0C1	87,8	1C1	83,7	2C1	84,3	3C1	80,1	4C1	85,6	5C1	87,1	2
0C2	79,8	1C2	78,5	2C2	76,5	3C2	73,5	4C2	95,0	5C2	74,8	4
0C3	88,1	1C3	95,2	2C3	99,2	3C3	95,8	4C3	95,8	5C3	101,9	6
0C4	96,0	1C4	99,6	2C4	97,9	3C4	93,4	4C4	103,2	5C4	95,0	8
0C5	105,1	1C5	118,4	2C5	117,7	3C5	122,0	4C5	128,0	5C5	116,9	10
0C6	105,3	1C6	111,5	2C6	107,5	3C6	108,4	4C6	102,9	5C6	112,8	12

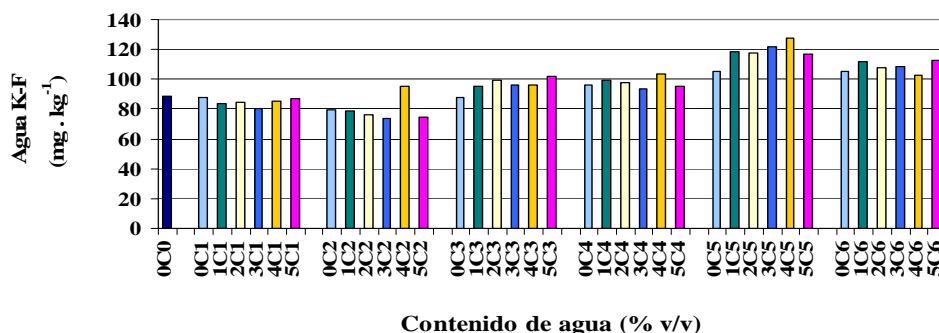


Figura 172.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

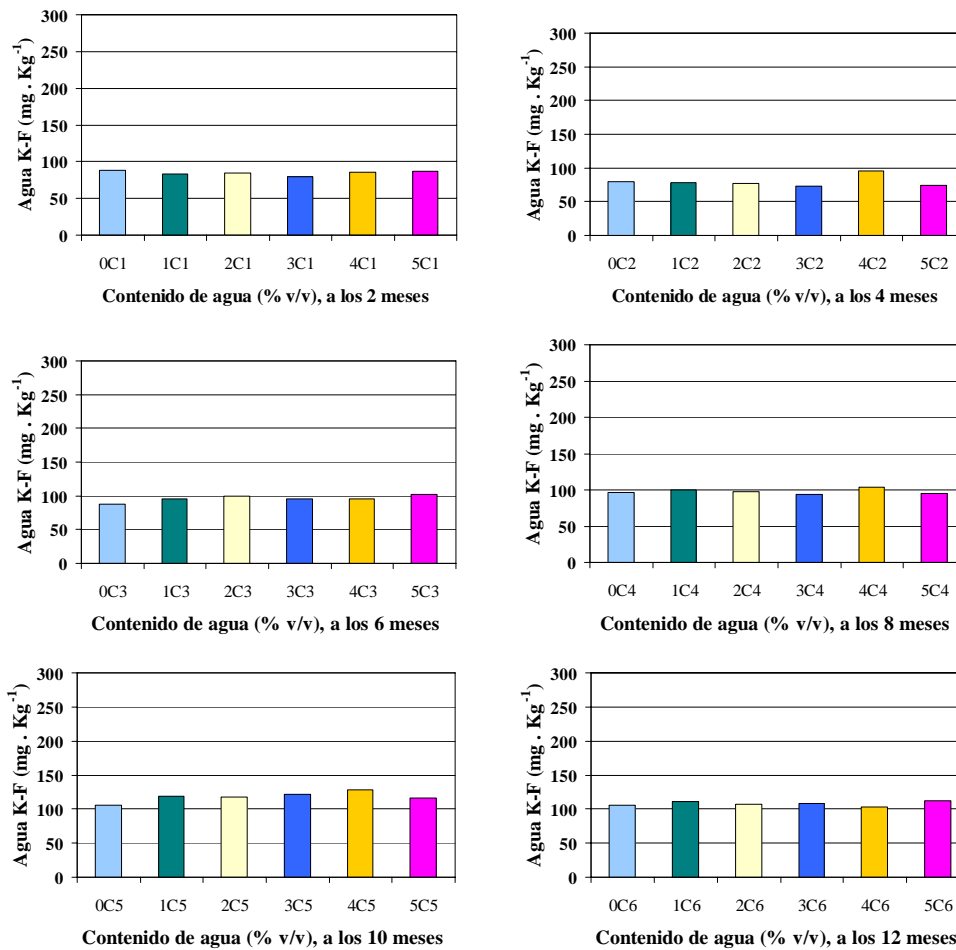


Figura 173.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

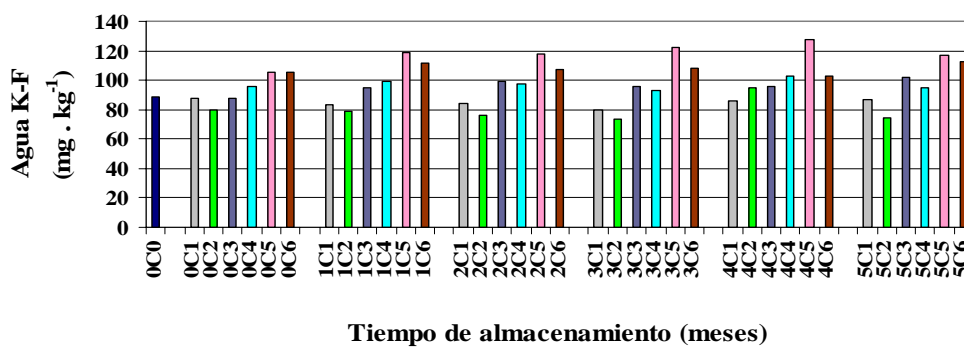


Figura 174.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al tiempo de almacenamiento.

El gasóleo C a partir del cual se han realizado las mezclas que han dado origen a las distintas muestras objeto de estudio dio un resultado en contenido de agua (Karl Fisher) de 88,4 mg kg⁻¹.

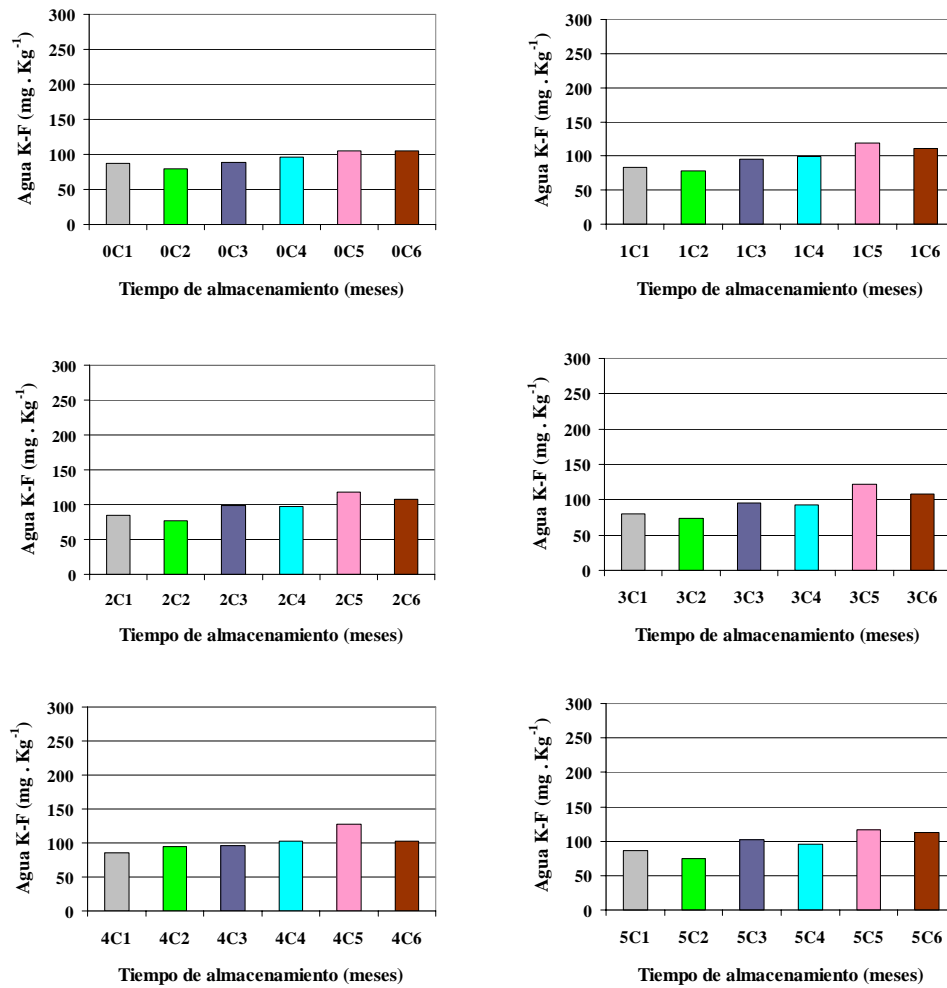


Figura 175.- Contenido de agua (Karl Fisher) frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

El estudio de las representaciones gráficas anteriores constata que algunos valores se alejan del valor obtenido en un primer momento para el gasóleo C a partir del cual se han realizado las mezclas pero el incremento en la concentración de agua disuelta en las mismas podría deberse a un incremento en la emulsibilidad debido a un aumento en la cantidad de partículas en suspensión.

Los datos obtenidos no permiten establecer ninguna relación entre la cantidad de agua contenida en la mezcla y el valor obtenido para el contenido de agua disuelta en las distintas muestras analizadas, sin embargo parece evidenciarse un aumento de este parámetro con el tiempo de almacenamiento.

III.2.9. Destilación (UNE EN ISO 3405).

Se ha realizado la curva de destilación a todas las muestras para evaluar la posible variación en las temperaturas a las que se recoge el 10%, 50% y 90% del destilado, con el porcentaje de agua de las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año) y con el tiempo de almacenamiento de las muestras.

Debemos reseñar que la norma establece que la muestra destilada no debe contener agua y si la contiene debe ser previamente eliminada; por lo que se ha actuado con sumo cuidado a la hora de tomar la alícuota correspondiente de cada muestra para llevar a cabo las determinaciones.

Se ha procedido a representar gráficamente las curvas de destilación obtenidas en función del % de agua en las mismas y el tiempo de almacenamiento:

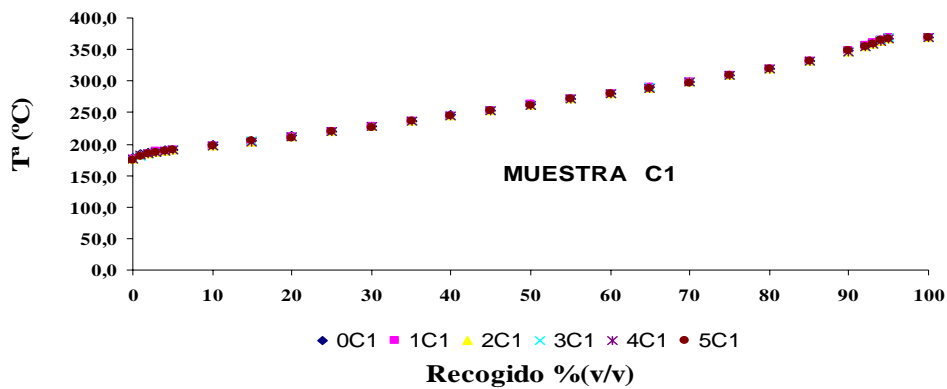


Figura 176.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos dos meses del tiempo de estudio.

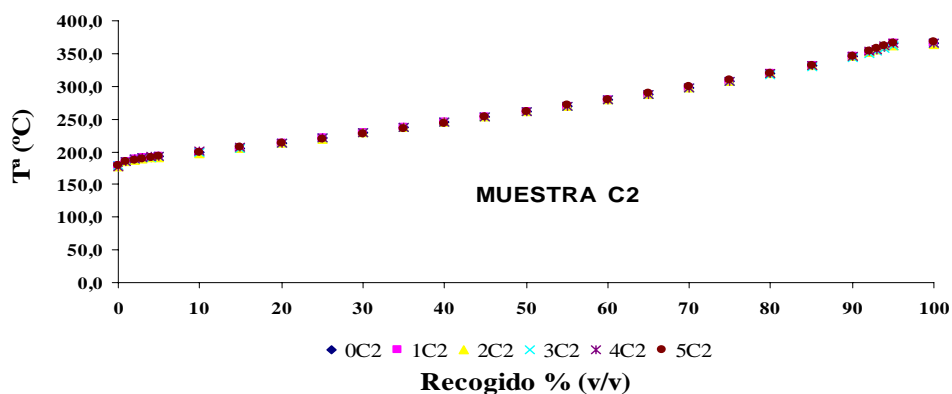


Figura 177.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos cuatro meses del tiempo de estudio.

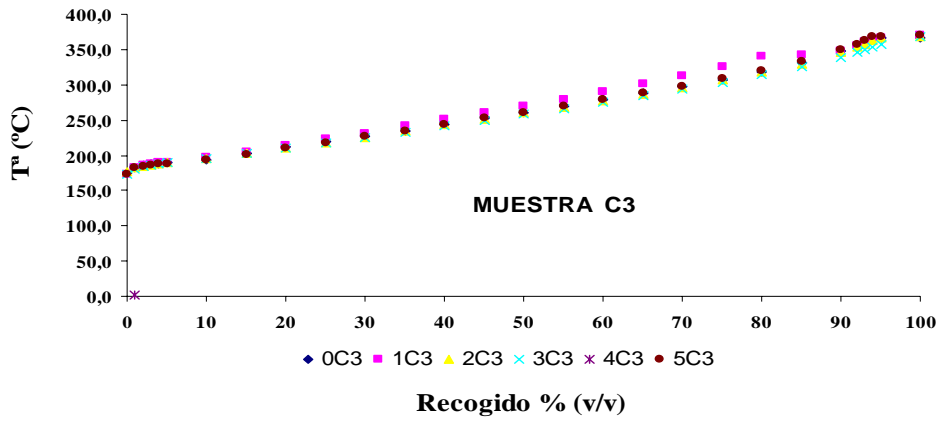


Figura 178.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos seis meses del tiempo de estudio.

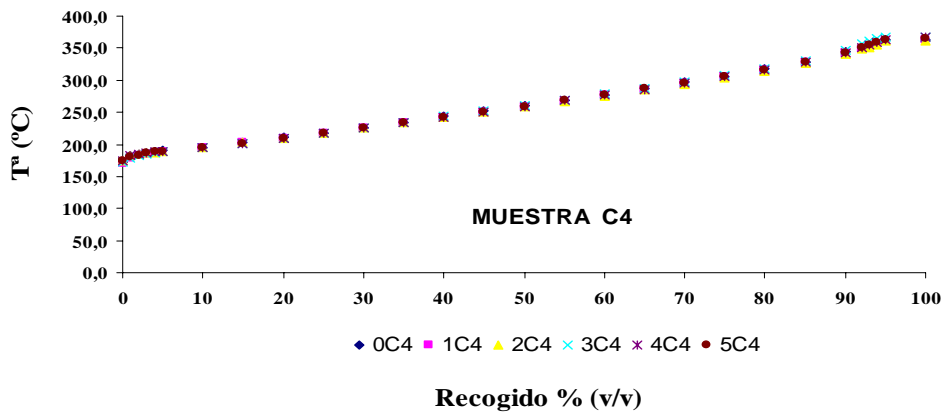


Figura 179.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos ocho meses del tiempo de estudio.

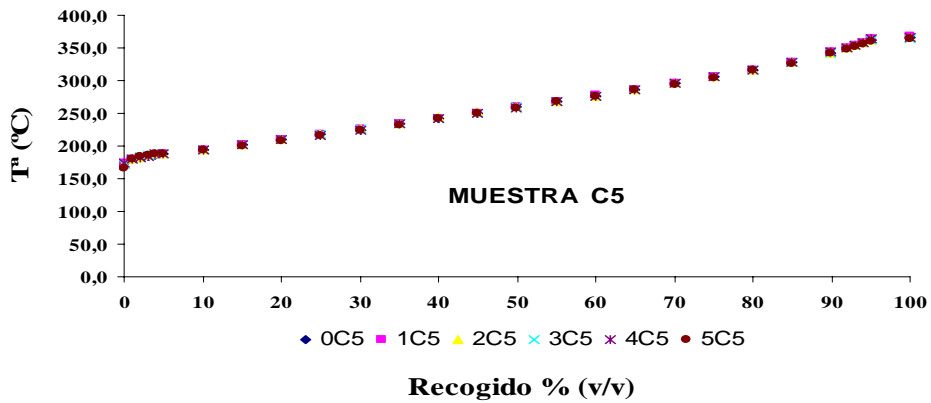


Figura 180.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurridos diez meses del tiempo de estudio.

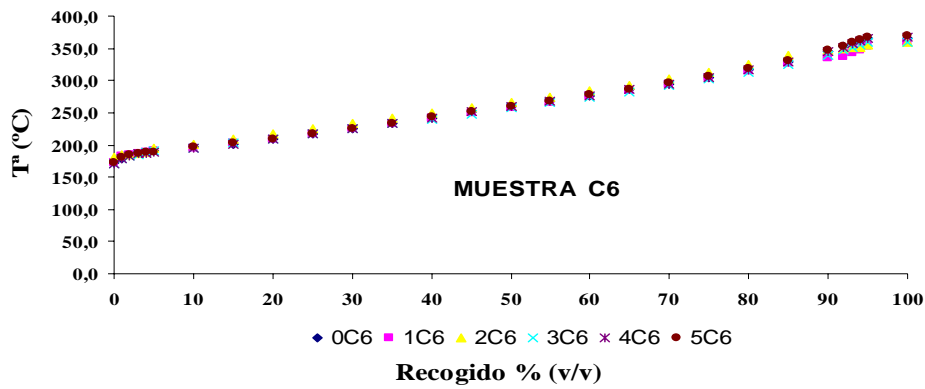


Figura 181.- Curvas de destilación en función del contenido de agua en las muestras transcurrido el tiempo de estudio.

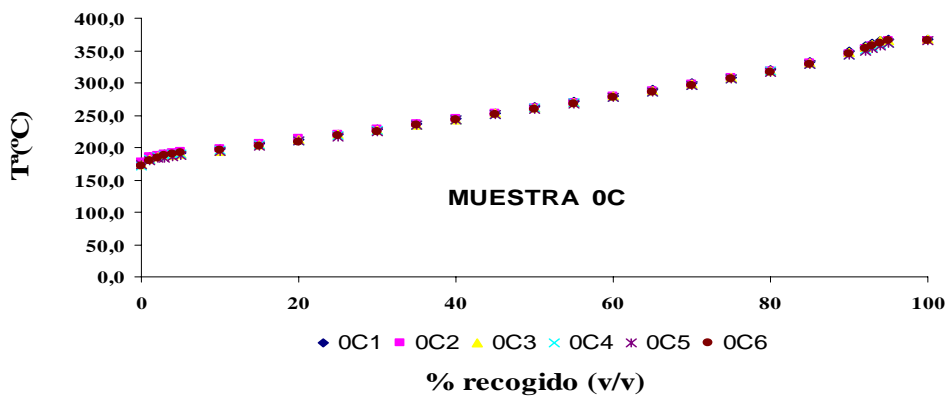


Figura 182.- Curva de destilación de gasóleo en función del tiempo de almacenamiento.

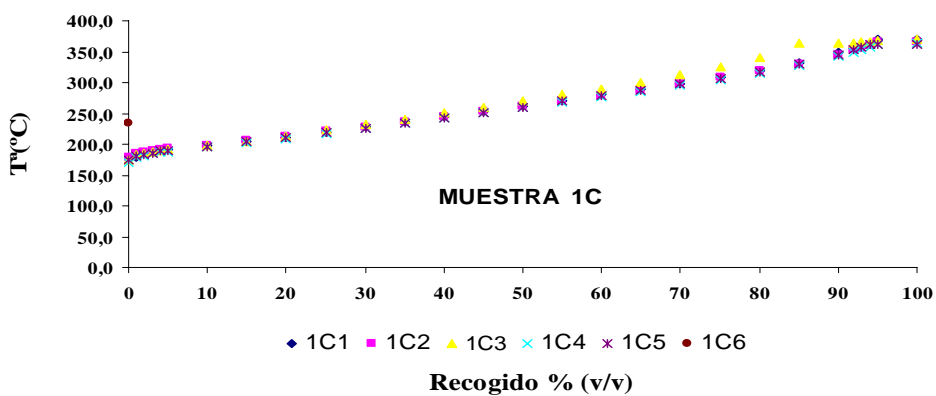


Figura 183.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 10 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

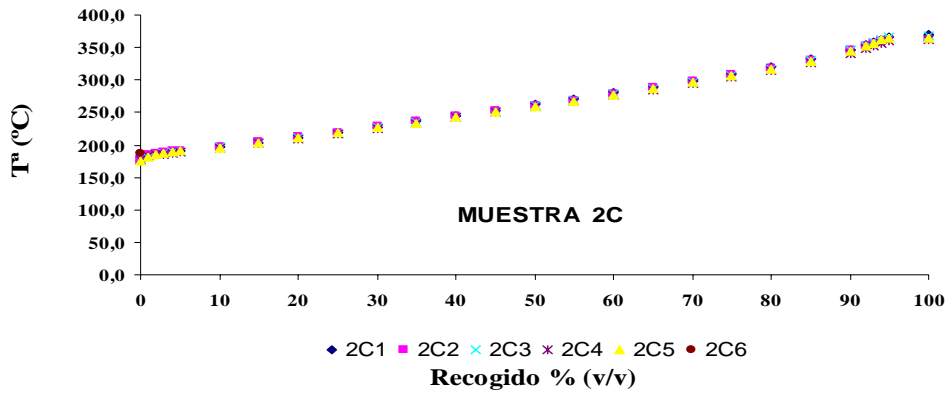


Figura 184.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 20 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

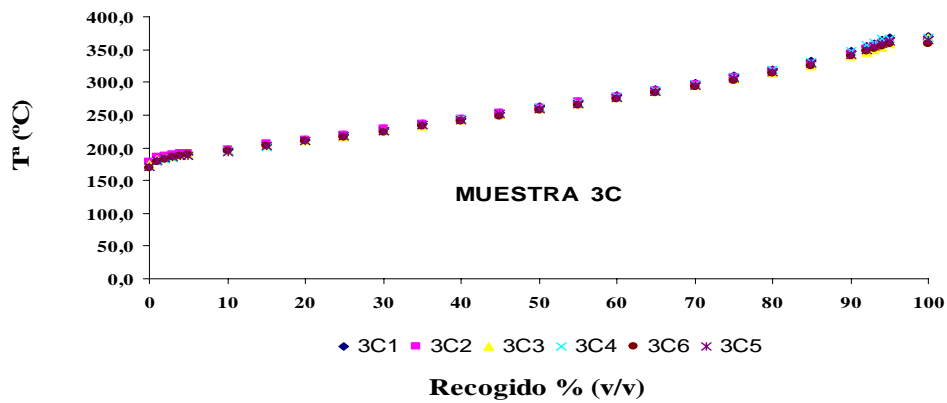


Figura 185.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 30 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

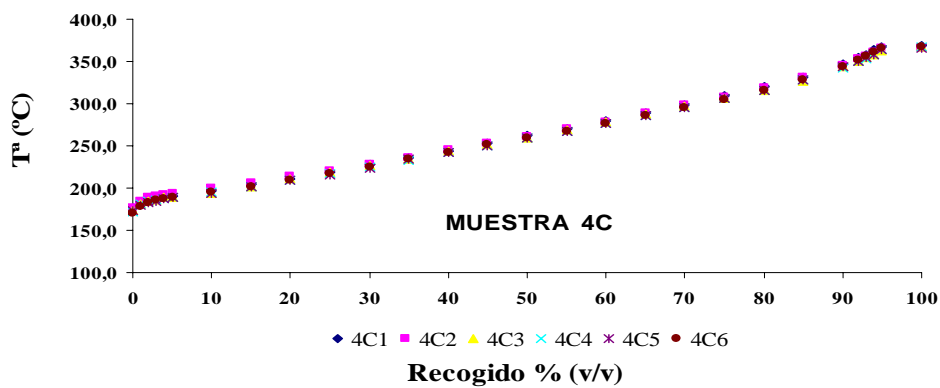


Figura 186.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 40 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

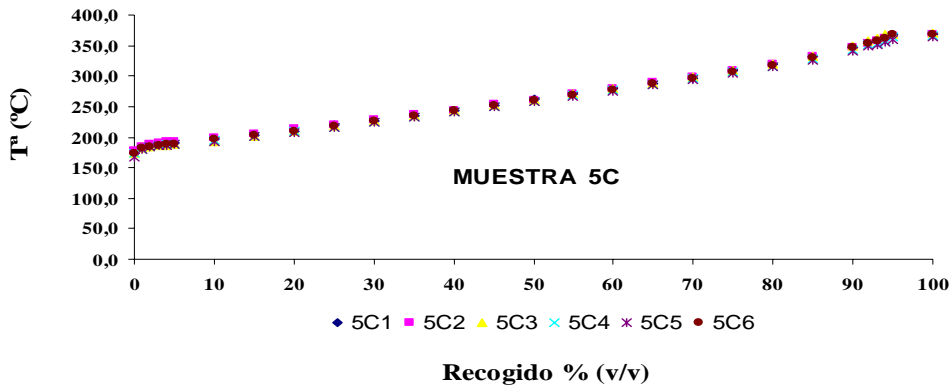


Figura 187.- Curva de destilación de la muestra de gasóleo con un 50 % de agua en función del tiempo de almacenamiento.

Se ha llevado a cabo la recogida de los datos correspondientes a la temperatura en que se recoge el 10%, el 50% y el 90% del destilado para estudiar la posible variación sufrida en la misma en las condiciones fijadas para el estudio.

Tabla 41 .- Temperaturas a las que se ha recogido el 10%, 50% y 90% del destilado.

T 10	1	2	3	4	5	6
0C	198,3	198,4	194,2	195,3	194,4	196,1
1C	197,1	198,4	197,0	195,2	195,8	195,5
2C	196,5	196,9	196,1	195,2	193,7	193,4
3C	196,3	198,0	195,9	194,5	195,9	194,8
4C	196,1	200,7	194,3	194,8	194,0	194,6
5C	197,1	198,8	192,9	193,9	196,0	197,2
T 50	1	2	3	4	5	6
0C	262,5	261,8	261,1	260,5	259,4	259,4
1C	262,2	261,8	262,6	259,4	259,3	258,8
2C	261,7	261,4	261,0	258,8	259,2	258,4
3C	262,0	261,1	260,7	261,0	260,0	257,1
4C	261,8	261,4	260,5	260,4	259,6	259,2
5C	262,0	261,3	260,2	259,0	258,8	258,6
T 90	1	2	3	4	5	6
0C	348,0	345,3	344,4	343,6	342,8	342,0
1C	347,9	345,3	344,1	343,2	342,9	341,7
2C	346,4	345,3	344,4	344,2	343,4	341,7
3C	347,1	345,4	344,6	343,7	343,0	340,6
4C	346,7	345,7	344,2	342,4	342,2	340,2
5C	347,2	345,4	344,6	342,8	342,2	339,8

La tabla anterior recoge los valores de las temperaturas a las que se ha recogido el 10%, el 50% y el 90% del destilado para cada una de las muestras estudiadas.

Este estudio se centra en la observación de la destilación en su conjunto tomando como referencia tres valores en la misma: uno al comienzo con la determinación de la temperatura a la cual se ha recogido el 10% del destilado, uno en el tramo central con la determinación de la temperatura a la que se recoge el 50% y la observación del tramo final con determinación de la temperatura a la que se recoge el 90% del destilado. El punto del 50% representa las propiedades medias: volatilidad, viscosidad y punto de congelación y el 90% está relacionado con la presencia de productos pesados.

Las características de destilación de los hidrocarburos tienen gran influencia sobre la seguridad y las prestaciones en los carburantes, pero también en el gasóleo C que nos ocupa. El rango de destilación facilita información sobre la composición del producto, el comportamiento durante el almacenamiento y su utilización, el limitar los valores en las características de destilación tiene por objeto tener reguladas las prestaciones en el uso final, en el caso del gasóleo C el límite se establece en las temperaturas a las que se recoge el 65% y el 80% del destilado.

Tabla 42.- Temperaturas a las que se ha recogido el 10% del destilado y su variación en función del contenido de agua en las muestras y el tiempo de almacenamiento.

T 10	1	2	3	4	5	6	MEDIA	DESVIACIÓN
0C	198,3	198,4	194,2	195,3	194,4	196,1	196,1	1,9
1C	197,1	198,4	197,0	195,2	195,8	195,5	196,5	1,2
2C	196,5	196,9	196,1	195,2	193,7	193,4	196,7	1,5
3C	196,3	198,0	195,9	194,5	195,9	194,8	195,9	1,2
4C	196,1	200,7	194,3	194,8	194,0	194,6	195,8	2,5
5C	197,1	198,8	192,9	193,9	196,0	197,2	196,0	2,2
MEDIA	196,9	198,5	195,1	194,8	195,0	196,7		
DESVIACIÓN	0,8	1,2	1,5	0,5	1,0	2,6		

El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en °C a la que se recoge el 10 % del destilado constata que dicha temperatura para el gasóleo C, muestras 0C, se mantiene prácticamente constante durante los cuatro primeros meses del estudio. A partir del cuarto mes los valores obtenidos para la T10 se mantienen en valores menores que el inicial.

Los datos reflejan que el valor de la T10 tiende a disminuir ligeramente con el tiempo a partir del cuarto mes de almacenamiento en las muestras con distinto porcentaje de agua.

Para todas las muestras estudiadas, el valor de la T10 al final del tiempo de estudio, un año, es menor que dicho valor al comenzar el estudio.

En relación al contenido de agua presente en las muestras se constata que la variación de la T10 para muestras con el mismo porcentaje de agua a lo largo del tiempo de estudio es de menos de 1 °C entre períodos de almacenamiento, por lo que podemos considerar que no existe relación entre el valor de la T10 y el porcentaje de agua en las muestras.

Tabla 43.- Temperaturas a las que se ha recogido el 50% del destilado y su variación en función del contenido de agua en las muestras y el tiempo de almacenamiento.

T 50	1	2	3	4	5	6	MEDIA	DESVIACIÓN
0C	262,5	261,8	261,1	260,5	259,4	259,4	260,8	1,3
1C	262,2	261,8	262,6	259,4	259,3	258,8	260,7	1,7
2C	261,7	261,4	261,0	258,8	259,2	258,4	260,1	1,4
3C	262,0	261,1	260,7	261,0	260,0	257,1	260,3	1,7
4C	261,8	261,4	260,5	260,4	259,6	259,2	260,5	1,0
5C	262,0	261,3	260,2	259,0	258,8	258,6	260,0	1,4
MEDIA	262,0	261,5	261,0	259,9	259,4	258,6		
DESVIACIÓN	0,3	0,3	0,8	0,9	0,4	0,8		

El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en °C a la que se recoge el 50 % del destilado constata una tendencia a disminuir ligeramente con el tiempo de almacenamiento en la muestra 0C, tendencia que también se manifiesta en el resto de las muestras formadas por gasóleo C en contacto con distinto porcentaje de agua. La variación de la T50 para muestras con el mismo porcentaje de agua a lo largo del tiempo de estudio es de menos de 1 °C entre períodos de almacenamiento.

A igualdad de tiempo de almacenamiento, el valor obtenido para la T50 en todas las muestras es muy similar al valor de la T50 de las muestras 0C, correspondientes al gasóleo C a partir del cual se han constituido las mezclas.

La escasa variación observada entre los datos obtenidos nos permite establecer que el porcentaje de agua presente en las mezclas de gasóleo C no afecta al valor de la T50.

Tabla 44.- Temperaturas a las que se ha recogido el 90% del destilado y su variación en función del contenido de agua en las muestras y el tiempo de almacenamiento.

T 90	1	2	3	4	5	6	MEDIA	DESVIACIÓN
0C	348,0	345,3	344,4	343,6	342,8	342,0	344,4	2,1
1C	347,9	345,3	344,1	343,2	342,9	341,7	344,2	2,2
2C	346,4	345,3	344,4	344,2	343,4	341,7	344,2	1,6
3C	347,1	345,4	344,6	343,7	343,0	340,6	344,1	2,2
4C	346,7	345,7	344,2	342,4	342,2	340,2	343,6	2,4
5C	347,2	345,4	344,6	342,8	342,2	339,8	343,7	2,6
MEDIA	347,2	345,4	344,4	343,3	342,8	341,0		
DESVIACIÓN	0,6	0,2	0,2	0,7	0,5	0,9		

El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en °C a la que se recoge el 90 % del destilado constata, en todas las muestras, una tendencia a disminuir con el tiempo de almacenamiento de forma algo más acusada que en el caso de la T50.

Como en el caso de la T50, a igualdad de tiempo de almacenamiento, el valor obtenido para la T90 en todas las muestras es muy similar, comparando estos valores con el valor de la T90 para la muestras 0C correspondientes al gasóleo C a partir del cual se han constituido las mezclas. Por lo tanto, la escasa variación observada entre los datos obtenidos nos permite establecer que el porcentaje de agua presente en las mezclas de gasóleo C no afecta al valor de la T90.

Los resultados obtenidos se interpretan en el marco de las características inherentes a la propia formulación de este combustible: gasóleo C, de mayor densidad y viscosidad que el gasóleo de automoción.

Las temperaturas a las cuales se recogen el 10, el 50 y el 90 % del destilado se ven influenciadas por el tiempo de almacenamiento de las muestras pero no por el porcentaje de agua presente en las mismas.

Desde el punto de vista de la calidad se establece únicamente que el 65 % debe ser recogido por encima de los 250 °C , el 80 % antes de los 390 °C y sólo pide que se anote la temperatura a la cual se recoge el 95 % del destilado.

III.2.10. CONTENIDO EN AZUFRE.

Se ha estudiado la variación experimentada por el contenido en azufre en función del porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento de las mismas; para ello se ha procedido a determinar el contenido en azufre de cada una de las muestras a lo largo del tiempo marcado para el estudio.

Los valores obtenidos para el contenido de azufre a lo largo del tiempo de estudio para las distintas muestras analizadas se representan frente al % de agua contenido en las mismas y frente al tiempo de almacenamiento en meses, 12 consecutivos hasta alcanzar el año en períodos bimensuales.

La legislación establecía para gasóleo de calefacción, clase C, un valor máximo para este parámetro de 0,2 % m/m / 2000 mg kg⁻¹ en el momento en que se constituyeron las mezclas (R.D 1700/2003).

La concentración de azufre en las muestras se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D-1552, adaptando dicho procedimiento a este tipo de producto. El método se basa en la combustión de la muestra y posterior detección del SO₂ producido mediante detección infrarroja. La muestra es colocada en un horno de combustión en una atmósfera rica en oxígeno y a una temperatura de 1350 °C las condiciones de temperatura y el flujo constante de oxígeno en el horno causan la combustión de la muestra: el azufre contenido en ella es liberado y oxidado después a SO₂. Los gases producidos son conducidos hasta la parte final del tubo de combustión, zona de mayor temperatura, donde permanecerán el tiempo necesario para permitir que la oxidación del azufre sea llevada a cabo de forma eficiente. El flujo de gases producto de la combustión de la mezcla pasa a través de dos tubos de cloruro cálcico que eliminan la humedad de la muestra, a través de un regulador de flujo que fija el flujo de gases y posteriormente a través de la célula de detección infrarroja que mide la concentración de SO₂ generada. Un microprocesador calcula la concentración de azufre presente en la muestra a partir del peso de la misma, la señal integrada del detector y la recta de calibración anteriormente al análisis de las muestras.

La concentración de azufre en las muestras fue determinada utilizando el analizador elemental LECO SC-144DR cuya sensibilidad permite la cuantificación de azufre en el rango de concentración de 0,0005 % m/m (5 mg kg⁻¹) a 26 % m/m y con una precisión menor o igual al 1 % de la desviación estándar relativa.

El software del equipo ofrece la posibilidad de crear métodos específicos dependiendo de las propiedades de la muestra que se debe analizar. Para cada tipo de muestra, es necesario fijar el tiempo mínimo y máximo de integración, parámetro de gran importancia en este análisis debido a la diferente velocidad de combustión de las muestras.

Se creó un método distinto al usado para las determinaciones de las muestras obtenidas a partir de gasóleo A, gasóleo de automoción, dado el distinto rango de concentraciones a que se circunscriben ambas determinaciones.

Para la determinación de la concentración de azufre en las muestras obtenidas a partir de gasóleo C se fijó un tiempo mínimo de integración de 60 segundos y un tiempo máximo de 180 segundos. Se determinó el valor de la señal de blanco de análisis para conocer la señal residual del equipo y poder corregir las variaciones de concentración producidas ajenas a la propia muestra.

La calibración del equipo fue llevada a cabo utilizando patrones de calibración certificados de diferente contenido en azufre en un rango de 100, 200, 500 y 1000 mg kg⁻¹. Cada uno de los patrones fue analizado tres veces tomando pesos diferentes cada vez para asegurar una correcta calibración del equipo. Cuando el equipo finaliza el análisis de la muestra conocida, la curva de calibración compara el área medida del azufre con el área correcta de azufre creada, calculada al multiplicar el peso de la muestra por el porcentaje de azufre del patrón. La curva de calibración es utilizada después para calcular el área correcta de azufre de las muestras desconocidas.

Se pesaron alrededor de 0,1 gramos de muestra en una navecilla de cerámica donde en un tercio de su capacidad se puso previamente un compuesto acelerante de la combustión (en este caso el producto comercial Com-Aid) y se distribuyó la muestra por toda la superficie de la navecilla con el propósito de favorecer la combustión homogénea de la muestra y obtener así resultados más consistentes.

Después de pesada la muestra se cubre con Com-Aid hasta llenar dos tercios de la capacidad de la navecilla y posteriormente se introduce la navecilla en el horno de combustión mantenido a una temperatura de 1350 °C y con un flujo constante de oxígeno de 3,5 mL min⁻¹. El detector registra la señal de azufre presente en la muestra y el software del equipo compara el área obtenida para la muestra y la anteriormente obtenida para los patrones, obteniéndose así la concentración de azufre presente en las muestras. Cada una de las muestras fue analizada tres veces.

El valor obtenido para el *contenido en azufre para el gasóleo C (0C0) antes de su mezcla con distintos porcentajes de agua fue de 1640 mg kg⁻¹ / 0,1640 % m/m.*

La tabla siguiente recoge los valores del contenido en azufre obtenidos para cada muestra y el código de colores utilizado en las correspondientes representaciones gráficas.

Tabla 45.- Contenido en azufre de las muestras.

AZUFRE (% m/m)												
0C		1C		2C		3C		4C		5C		
0C1	0,1488	1C1	0,1523	2C1	0,1515	3C1	0,1499	4C1	0,1492	5C1	0,1519	2
0C2	0,1451	1C2	0,1549	2C2	0,1589	3C2	0,1444	4C2	0,1456	5C2	0,1508	4
0C3	0,1436	1C3	0,1576	2C3	0,1539	3C3	0,1492	4C3	0,1506	5C3	0,1529	6
0C4	0,1450	1C4	0,1598	2C4	0,1555	3C4	0,1539	4C4	0,1479	5C4	0,1475	8
0C5	0,1472	1C5	0,1563	2C5	0,1542	3C5	0,1537	4C5	0,1493	5C5	0,1519	10
0C6	0,1484	1C6	0,1525	2C6	0,1558	3C6	0,1523	4C6	0,1472	5C6	0,1512	12

En primer lugar se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas de los valores obtenidos contenido de azufre de las muestras objeto de estudio frente al % de agua contenido en las mismas.

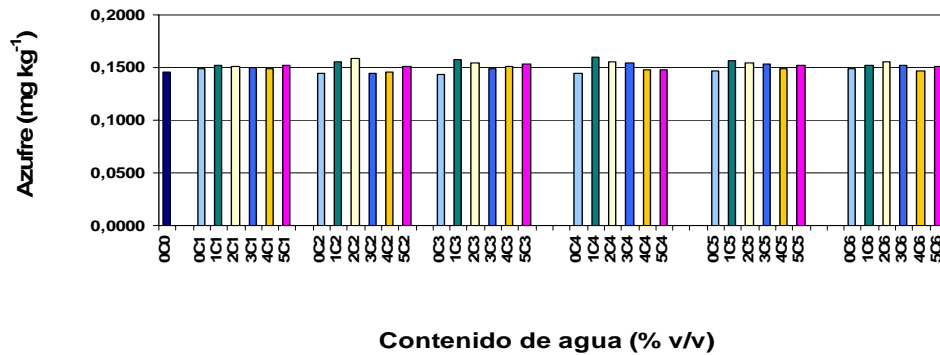


Figura 188.- Azufre frente al contenido de agua en las muestras durante el tiempo de estudio.

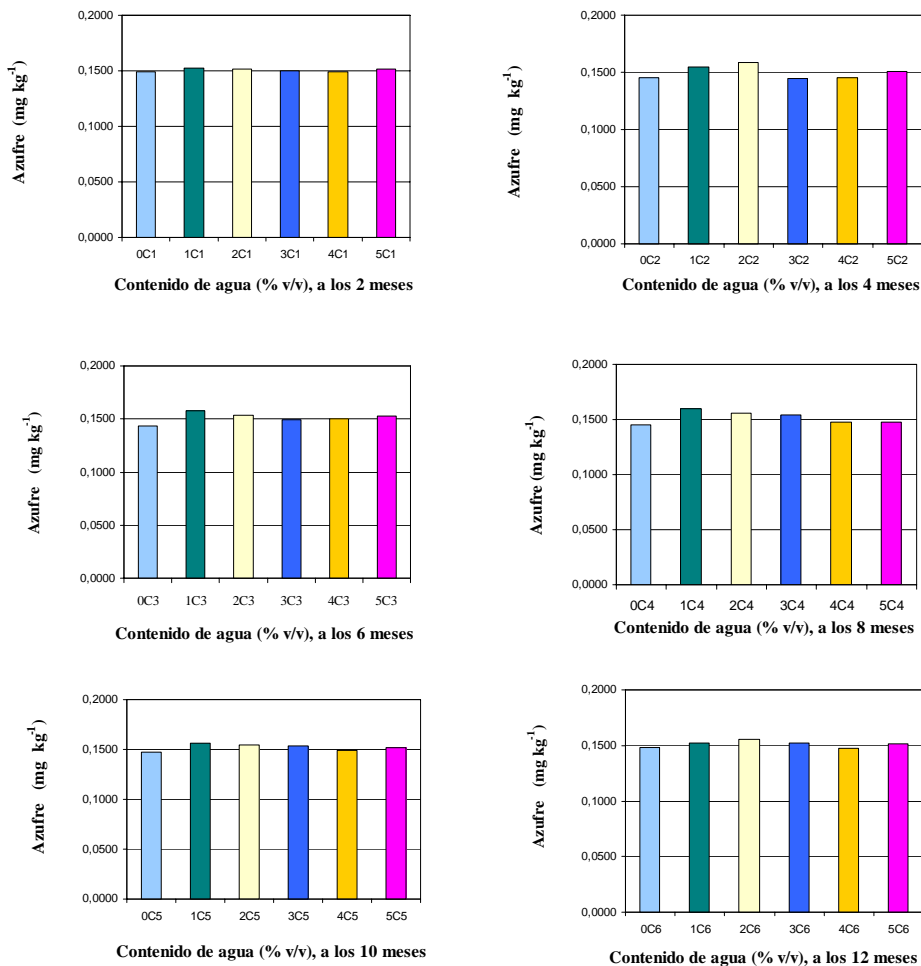


Figura 189.- Azufre frente al contenido de agua en las muestras para los distintos períodos de tiempo de estudio.

A continuación se muestran las figuras correspondientes a las representaciones gráficas del contenido de azufre de las muestras frente al tiempo de almacenamiento.

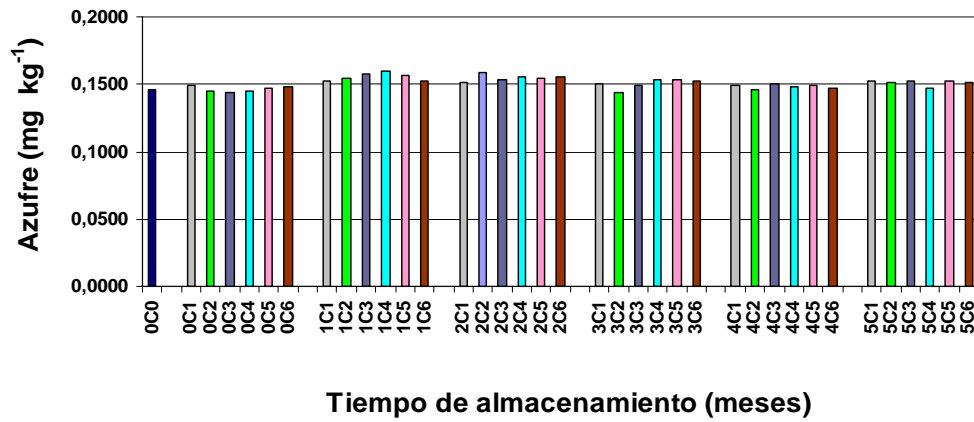


Figura 190.- Azufre frente al tiempo de almacenamiento.

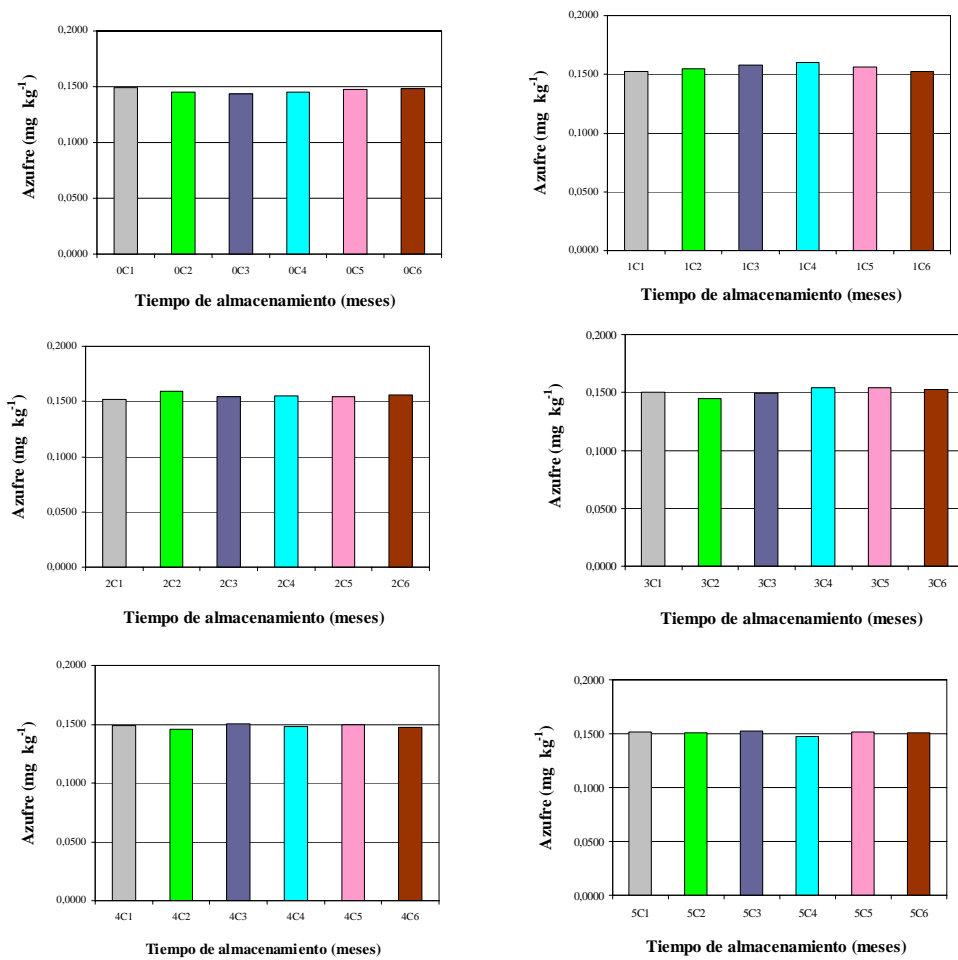


Figura 191.- Azufre frente al tiempo de almacenamiento para los distintos contenidos de agua en las muestras.

Al estudiar los datos obtenidos observamos que el contenido de azufre en las muestras se mantiene prácticamente constante conforme aumenta el contenido de agua en las mismas y lo mismo sucede en relación al tiempo de almacenamiento.

III.3. CORRELACIONES.

Tabla 46.- Densidad, viscosidad, T50, número de cetano para gasóleo A y sus mezclas.

	d (kg m ⁻³)	μ (mm ² s ⁻¹)	T50 (°C)	Nº Cetano
0A1	840,0	2,33	259,3	51,9
0A2	840,1	2,34	259,5	51,7
0A3	840,1	2,37	257,2	51,6
0A4	840,2	2,43	254,8	51,4
0A5	840,5	2,47	256,4	51,2
0A6	841,6	2,61	255,0	51,3
1A1	839,9	2,34	259,3	51,6
1A2	840,2	2,36	258,8	51,3
1A3	840,3	2,37	263,1	51,3
1A4	840,8	2,48	263,0	51,2
1A5	841,0	2,49	265,6	51,2
1A6	843,8	2,61	261,7	51,1
2A1	841,2	2,34	263,1	51,5
2A2	842,5	2,46	263,7	51,3
2A3	842,9	2,53	260,2	50,9
2A4	843,4	2,54	257,2	50,9
2A5	843,8	2,55	260,3	51,0
2A6	843,9	2,63	261,7	50,7
3A1	841,3	2,33	263,0	51,5
3A2	842,7	2,48	262,6	51,0
3A3	843,0	2,56	259,8	50,7
3A4	843,4	2,59	257,6	51,0
3A5	843,8	2,62	261,7	51,2
3A6	844,0	2,66	263,4	50,9
4A1	842,9	2,34	265,6	51,1
4A2	843,5	2,48	264,8	50,9
4A3	843,5	2,67	262,8	50,7
4A4	843,5	2,68	261,9	50,5
4A5	843,9	2,70	262,7	50,5
4A6	844,2	2,71	262,4	50,5
5A1	842,9	2,34	261,7	51,1
5A2	843,9	2,49	265,0	50,7
5A3	843,5	2,68	262,7	50,6
5A4	843,6	2,71	262,3	50,6
5A5	844,0	2,70	262,5	50,5
5A6	844,2	2,71	262,8	50,5

III.3.1. CORRELACIONES PARA GASÓLEO A Y SUS MEZCLAS.

En los apartados III.1 y III.2 se procedió a exponer y discutir los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros a estudio (su evolución frente al tiempo de almacenamiento y frente al contenido de agua en los sucesivos períodos de estudio marcados) para los gasóleos A y C, y para sus mezclas con distintas proporciones de agua. En este apartado estudiaremos las posibles correlaciones que presentan dichos parámetros, en su evolución durante el tiempo de almacenamiento y con respecto al % agua presente en la mezcla.

Basándonos en las características de cada parámetro a estudio, así como en la bibliografía consultada parece adecuado estudiar las posibles correlaciones que se pudieran presentar entre:

- densidad y viscosidad.
- número de cetano y densidad.
- número de cetano y T50%.

Con el fin de proceder a dicho estudio hemos realizado el correspondiente diagrama de puntos y estudiado sus coeficientes de correlación lineal y de determinación, así como realizado el test de hipótesis correspondiente al coeficiente de correlación para poner de relieve su significación.

III.3.1.1. CORRELACIONES DENSIDAD/VISCOSIDAD.

III.3.1.1.T. “densidad / viscosidad” en función del tiempo (T).

La viscosidad es una de las propiedades más importantes para el diseño del proceso de combustión.

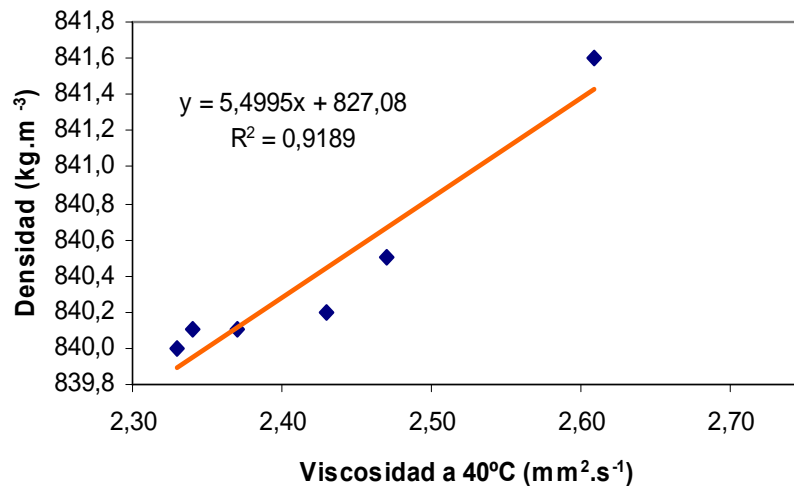
La viscosidad está directamente relacionada con los parámetros estructurales de las partículas del fluido, disminuye ligeramente con el incremento del grado de insaturación y se incrementa rápidamente con la polimerización. También aumenta con la longitud de las cadenas de hidrocarburo (Demirbas, 2008).

Se ha constatado que combustibles demasiado viscosos aumentan las pérdidas de carga en las bombas y en inyectores, y eso tiende a disminuir la presión de inyección, lo que deteriora la calidad de pulverización, mientras que una baja viscosidad puede provocar el gripado de la bomba de inyección.

Tanto para viscosidad cinemática como para la densidad, la legislación fija unos límites; en el caso de esta última, el mínimo se justifica por la necesidad de obtener una potencia determinada, y el máximo con objeto de evitar la formación de humos a plena carga debidos a un incremento de la riqueza en la cámara de combustión (Wauquier, 2004).

III.3.1.1.T.A. Muestra 0A: Gasóleo A

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	0A						
2,33	840,0	0A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,96			
2,34	840,1	0A2						
2,37	840,1	0A3						
2,43	840,2	0A4						
2,47	840,5	0A5				<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,9189
2,61	841,6	0A6						



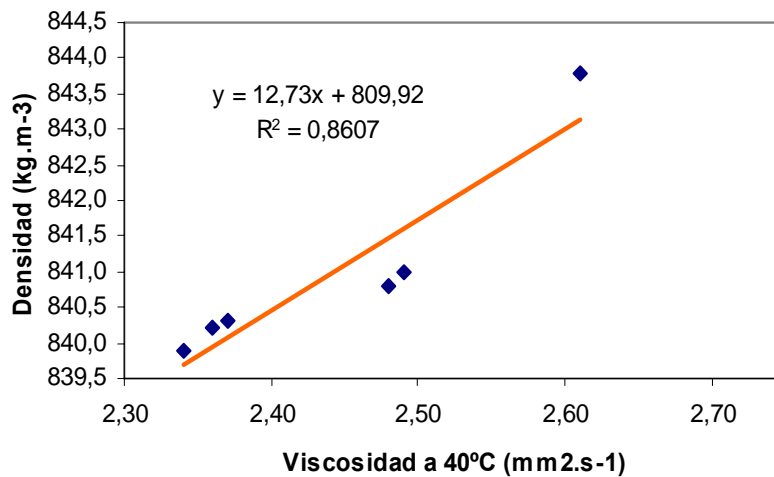
$$n = 6 ; r = 0,96 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,96$, indica: Correlación positiva, fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,9189$, recoge la “bondad del ajuste”; indica que el 91,89% de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad. El valor de la densidad, d , podrá ser predicho en un 91,89% de las veces por el valor que se obtenga de la viscosidad, μ .
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.T.B. Muestra 1A: Mezcla de gasóleo A y 10% (v/v) de agua.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	1A			
2,34	839,9	1A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,93
2,36	840,2	1A2			
2,37	840,3	1A3			
2,48	840,8	1A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,8607
2,49	841,0	1A5			
2,61	843,8	1A6			



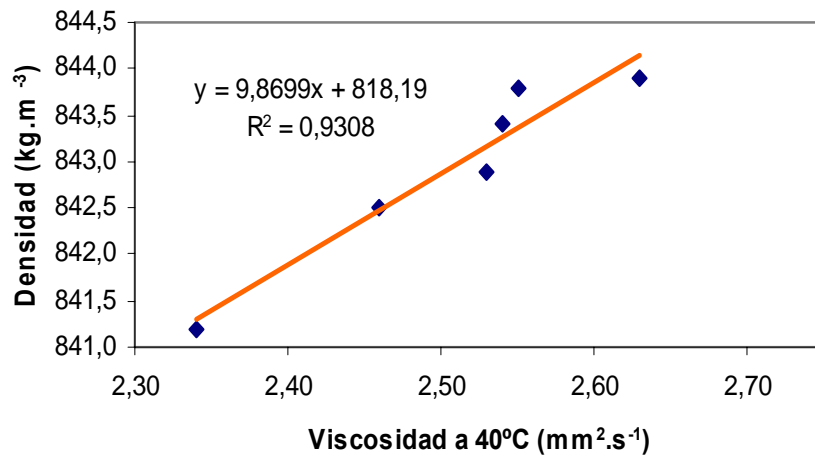
n=6 ; r = 0.93: p< 0.05

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,93$, indica: Correlación positiva, fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,8607$, indica que el 86,07 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.T.C. Muestra 2A: Mezcla de gasóleo A y 20% (v/v) de agua.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	2A			
2,34	841,2	2A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,96
2,46	842,5	2A2			
2,53	842,9	2A3			
2,54	843,4	2A4			
2,55	843,8	2A5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,9308
2,63	843,9	2A6			



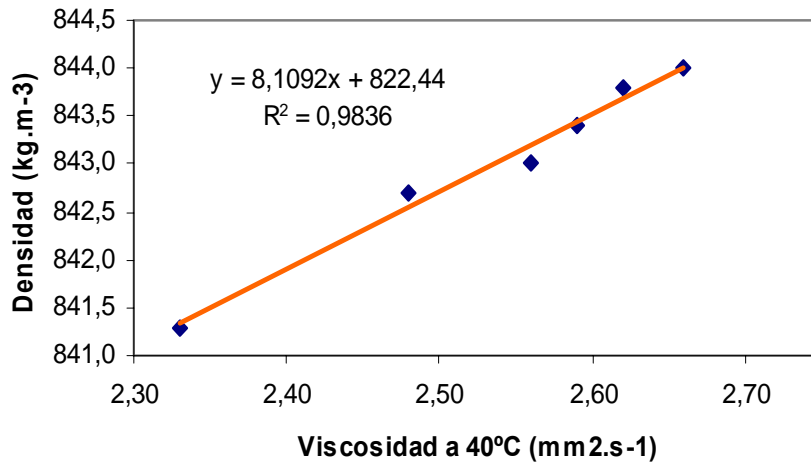
$$n = 6 ; r = 0,96 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,96$, indica: Correlación positiva, fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,9308$, indica que el 93,08 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.T.D. Muestra 3A: Mezcla de gasóleo A y 30% (v/v) de agua.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	3A						
2,33	841,3	3A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,99			
2,48	842,7	3A2						
2,56	843,0	3A3						
2,59	843,4	3A4						
2,62	843,8	3A5				<i>Coefficiente de Determinación</i>	R^2	0,9836
2,66	844,0	3A6						



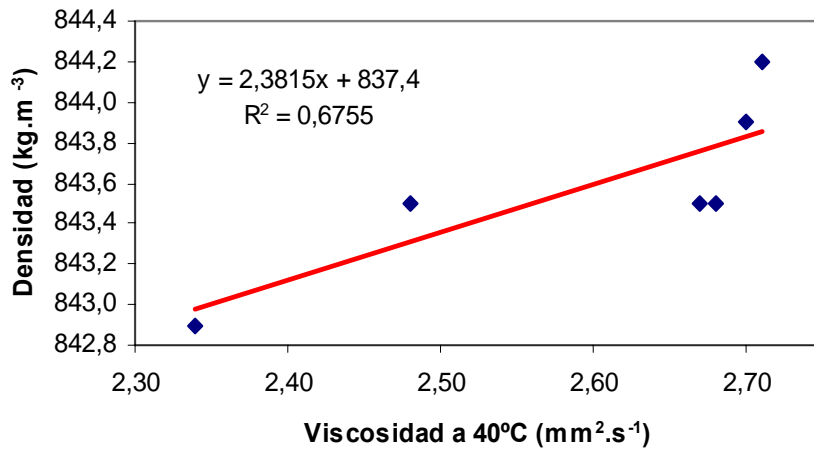
$$n = 6 ; r = 0,99 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,99$, indica: Correlación positiva, prácticamente lineal.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,9836$, indica que el 98,36 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.T.E. Muestra 4A: Mezcla de gasóleo A y 40% (v/v) de agua.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	4A						
2,34	842,9	4A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,82			
2,48	843,5	4A2						
2,67	843,5	4A3						
2,68	843,5	4A4						
2,70	843,9	4A5				<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,6755
2,71	844,2	4A6						



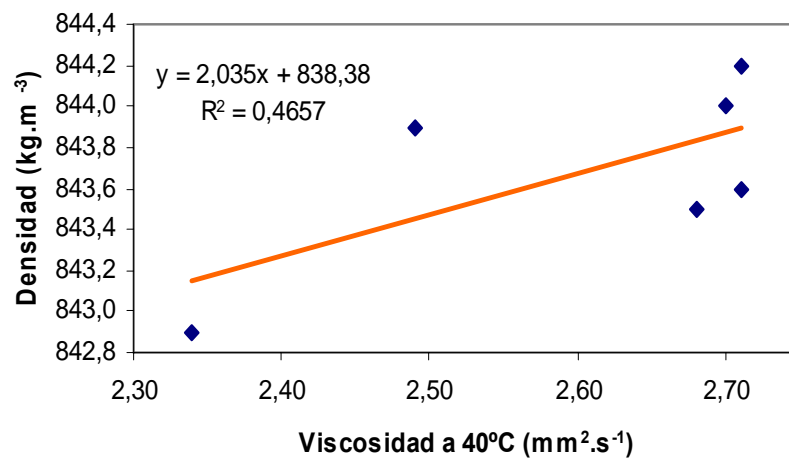
n = 6 ; r = 0,82 ; p < 0,05

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,82$, indica: Correlación positiva, moderadamente fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,6755$, indica que el sólo el 67,55 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.T.F. Muestra 5A: Mezcla de gasóleo A y 50% (v/v) de agua.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	5A			
2,34	842,9	5A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,69
2,49	843,9	5A2			
2,68	843,5	5A3			
2,71	843,6	5A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,4657
2,70	844,0	5A5			
2,71	844,2	5A6			



$$n = 6 ; r = 0,69 ; p < 0,05$$

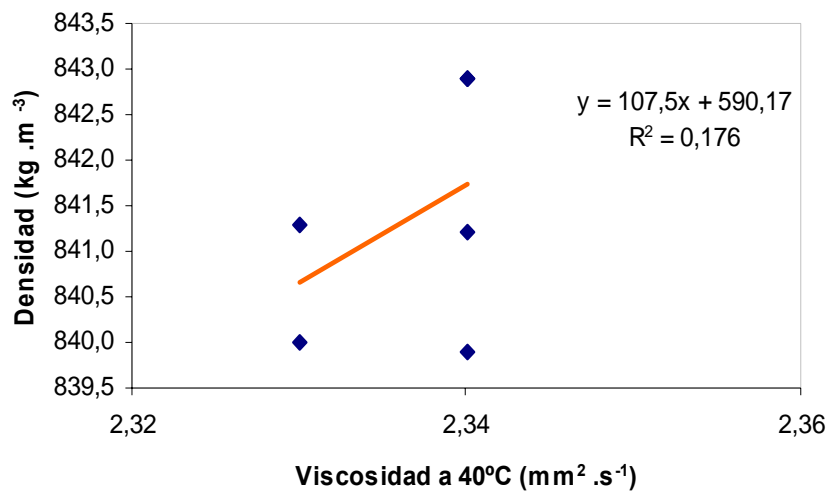
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,69$, indica: Correlación positiva moderada.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,4657$, indica que sólo el 46,57 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r no es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.V “densidad / viscosidad” en función del porcentaje de agua en las muestras (V).

III.3.1.1.V.A. Muestras A1: Gasóleo A y sus mezclas, a los 2 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	A1			
2,33	840,0	0A1	<i>Coficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,42
2,34	839,9	1A1			
2,34	841,2	2A1			
2,33	841,3	3A1	<i>Coficiente de Determinación</i>	R²	0,176
2,34	842,9	4A1			
2,34	842,9	5A1			

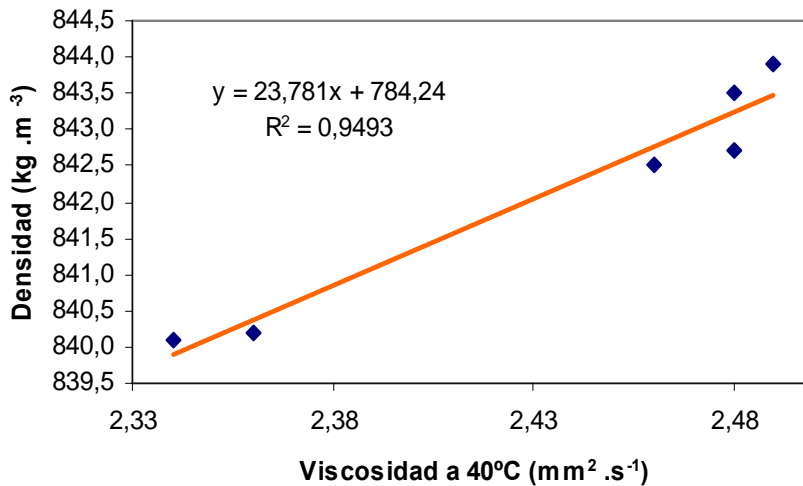


n = 6 ; r = 0,42

¡¡ El valor del coeficiente de determinación indica que prácticamente no existe relación lineal entre el valor de la densidad y la viscosidad de las muestras!!

III.3.1.1.V.B. Muestras A2: Gasóleo A y sus mezclas, a los 4 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	A2			
2,34	840,1	0A2	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,97
2,36	840,2	1A2			
2,46	842,5	2A2			
2,48	842,7	3A2	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,9493
2,48	843,5	4A2			
2,49	843,9	5A2			



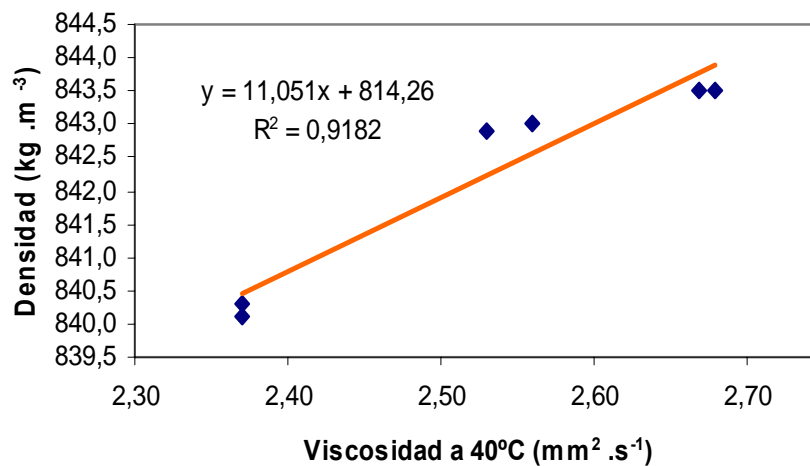
$$n = 6 ; r = 0,97 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,97$, indica: Correlación positiva, fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,9493$, indica que el 94,93 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.V.C. Muestras A3: Gasóleo A y sus mezclas, a los 6 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	A3						
2,37	840,1	0A3	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,96			
2,37	840,3	1A3						
2,53	842,9	2A3						
2,56	843,0	3A3						
2,67	843,5	4A3				<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,9182
2,68	843,5	5A3						



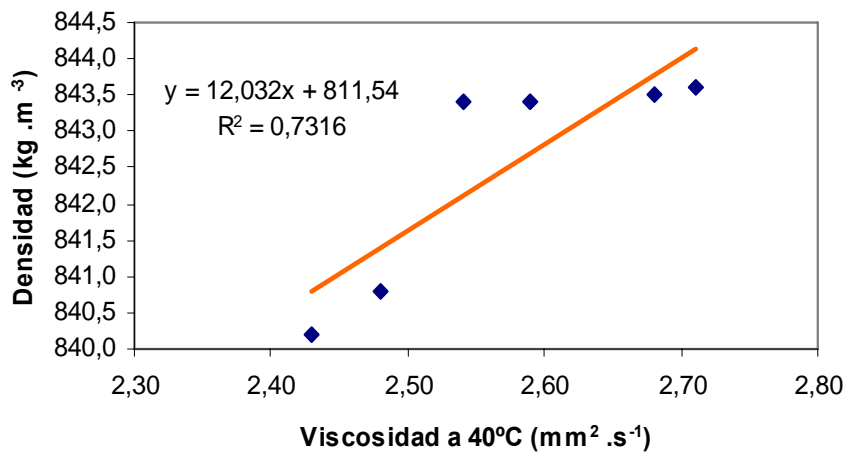
$$n = 6 ; r = 0,96 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,96$, indica: Correlación positiva fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,9182$, indica que el 91,82 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.V.D. Muestras A4: Gasóleo A y sus mezclas, a los 8 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	A4						
2,43	840,2	0A4	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,85			
2,48	840,8	1A4						
2,54	843,4	2A4						
2,59	843,4	3A4						
2,68	843,5	4A4				<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,7316
2,71	843,6	5A4						



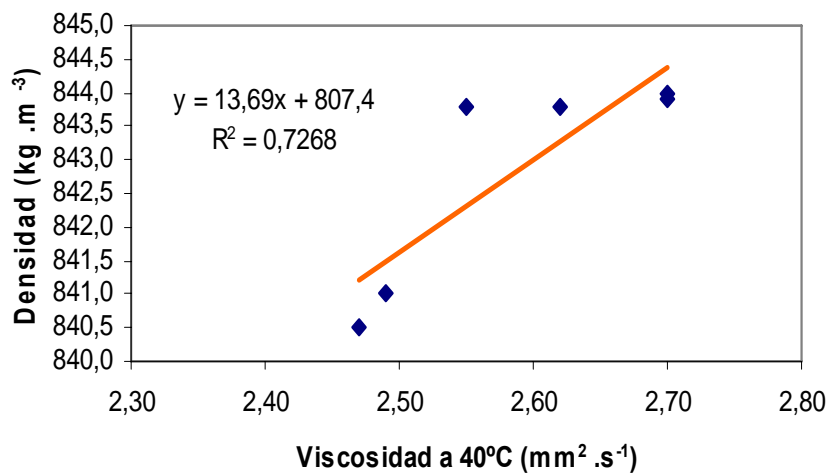
$$n = 6 ; r = 0,85 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,85$, indica: Correlación moderadamente fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,7316$, indica que el 73,16 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.V.E. Muestras A5: Gasóleo A y sus mezclas, a los 10 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	A5			
2,47	840,5	0A5	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,85
2,49	841,0	1A5			
2,55	843,8	2A5			
2,62	843,8	3A5			
2,70	843,9	4A5			
2,70	844,0	5A5			
			<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,7268



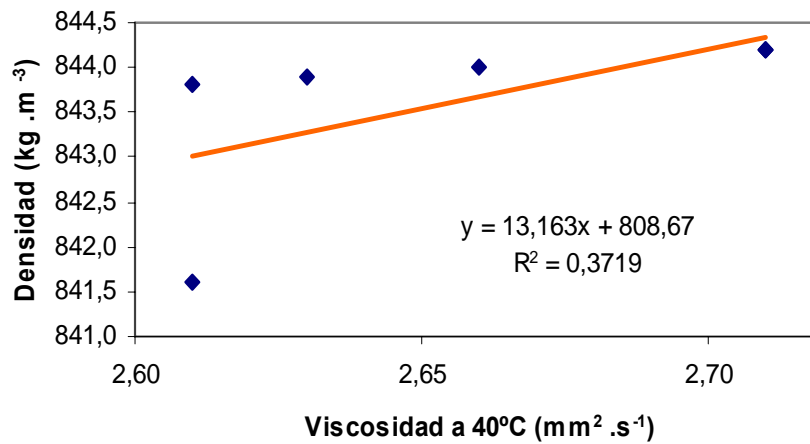
$$n = 6 ; r = 0,85 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,85$, indica: Correlación moderadamente fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,7268$, indica que el 72,68 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.1.V.F. Muestras A6: Gasóleo A y sus mezclas, a los 12 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	A6			
2,61	841,6	0A6	<i>Coefficiente de correlación lineal</i> r 0,61 <i>Coefficiente de Determinación</i> R^2 0,3719		
2,61	843,8	1A6			
2,63	843,9	2A6			
2,66	844,0	3A6			
2,71	844,2	4A6			
2,71	844,2	5A6			



$n = 6 ; r = 0,61$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,61$, indica: Correlación positiva débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3719$, indica que sólo el 37,19 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.

III.3.1.2. CORRELACIONES N° CETANO/DENSIDAD.

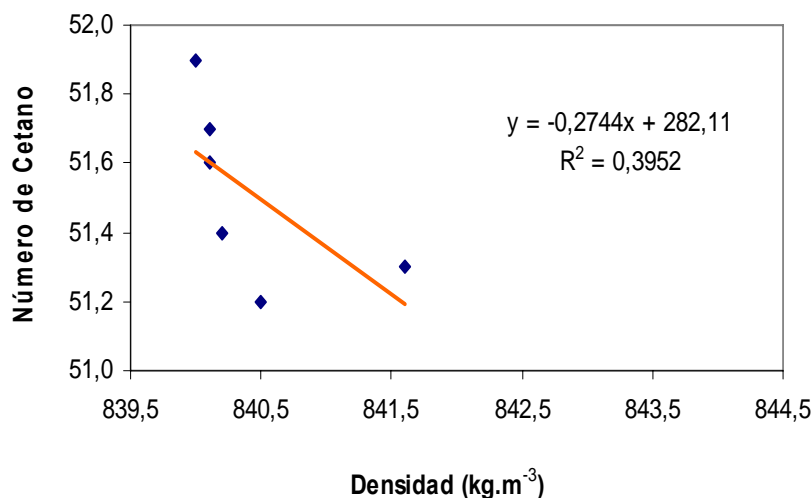
III.3.1.2.T. “número de cetano / densidad” en función del tiempo (T).

El cálculo de número de cetano de un combustible diesel, utilizando un motor normalizado y comparando la capacidad de autoinflamación de dicho combustible con mezclas volumétricas de cetano y alfa metil naftaleno, es un método engorroso y lento, por lo que habitualmente se lleva a cabo su determinación bien por medidas de comparación o recurriendo al empleo de fórmulas que relacionan al número de cetano con ciertas propiedades del combustible, como pueden ser la densidad y distintas temperaturas: T10, T50, T90.

Parece apropiado pensar que exista cierta correlación entre el n° de cetano y dichas propiedades. Para comprobarlo estudiaremos si existe correlación lineal entre el n° de cetano con la densidad, y entre el n° de cetano y la T50. Que no exista correlación lineal no quiere decir que no exista otro tipo de correlación (exponencial, polinómica,...), del mismo modo que si existe no implica causalidad.

III.3.1.2.T.A. Muestra 0A: Gasóleo A:

d (kg m ⁻³)	NC	0A			
840,0	51,9	0A1			
840,1	51,7	0A2	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,63
840,1	51,6	0A3			
840,2	51,4	0A4			
840,5	51,2	0A5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,3952
841,6	51,3	0A6			

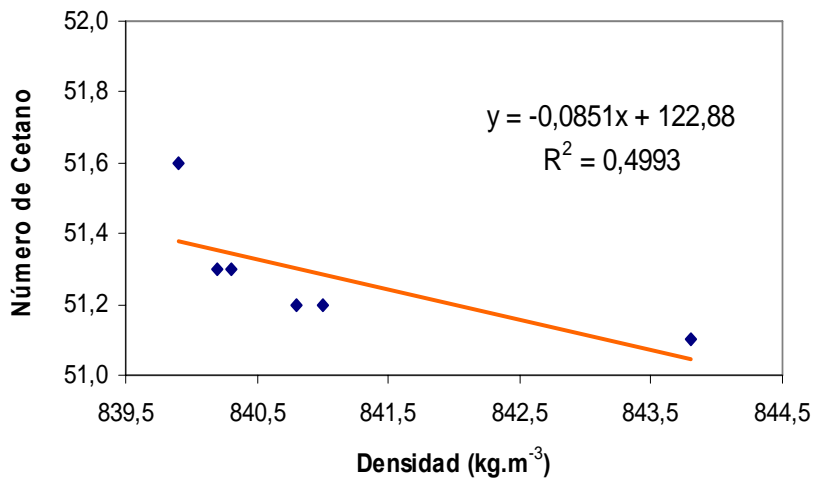


Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,63$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3952$, indica que sólo el 39,52 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.2.T.B. Muestra 1A: Mezcla de gasóleo A y 10% (v/v) de agua.

d (kg m ⁻³)	NC	1A			
839,9	51,6	1A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,71
840,2	51,3	1A2			
840,3	51,3	1A3			
840,8	51,2	1A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,4993
841,0	51,2	1A5			
843,8	51,1	1A6			



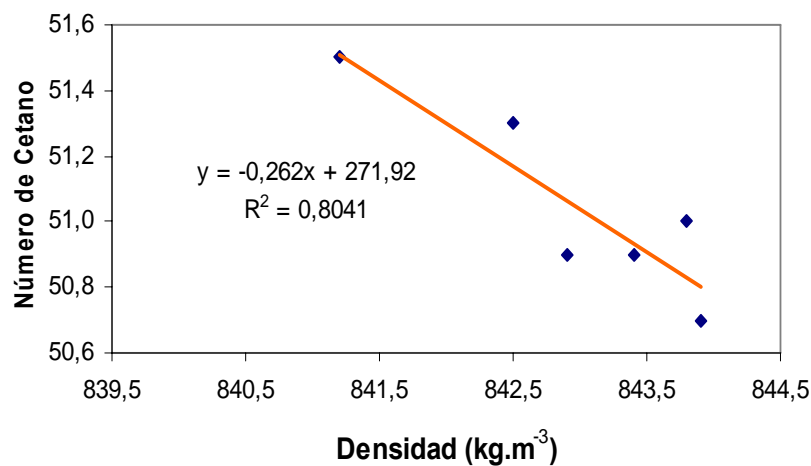
n = 6 ; r = - 0,71

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,71$, indica: Correlación negativa moderada.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,4993$, indica que sólo el 49,93 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.2.T.C. Muestra 2A: Mezcla de gasóleo A y 20% (v/v) de agua.

d (kg m ⁻³)	NC	2A			
841,2	51,5	2A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,90
842,5	51,3	2A2			
842,9	50,9	2A3			
843,4	50,9	2A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,8041
843,8	51,0	2A5			
843,9	50,7	2A6			



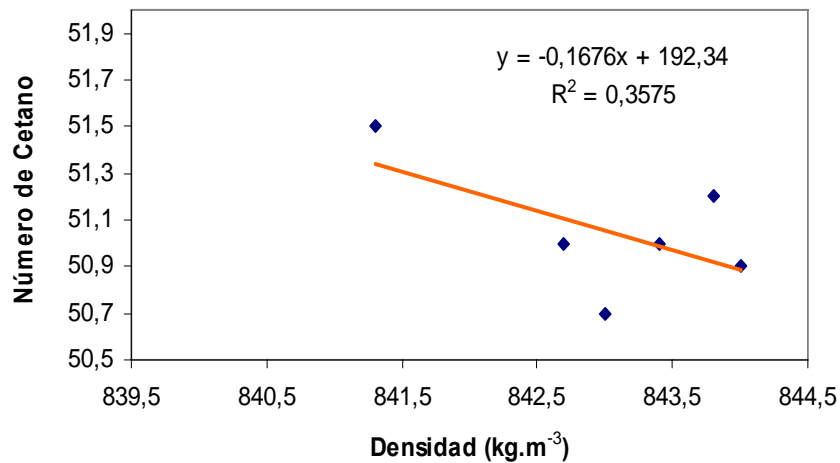
$$n = 6 ; r = - 0,90; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,90$, indica: Correlación negativa fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,8041$, indica que el 80,41 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.2.T.D. Muestra 3A: Mezcla de gasóleo A y 30% (v/v) de agua.

d (kg m ⁻³)	NC	3A			
841,3	51,5	3A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,59
842,7	51,0	3A2			
843,0	50,7	3A3			
843,4	51,0	3A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,3575
843,8	51,2	3A5			
844,0	50,9	3A6			



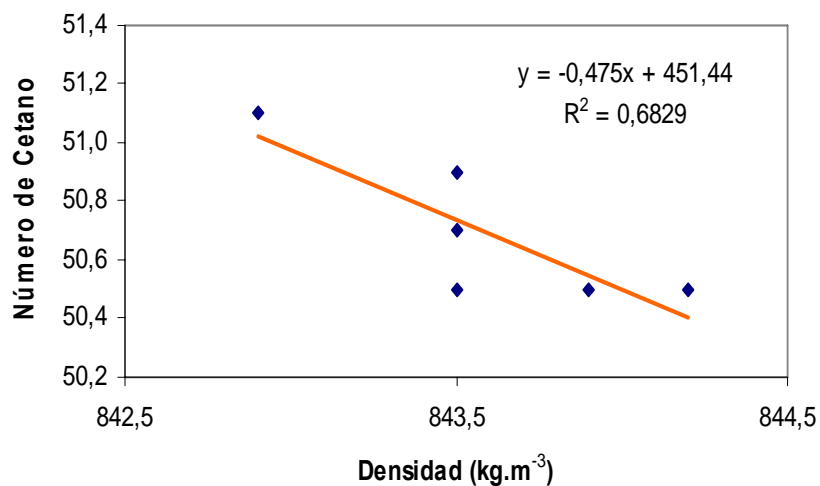
$$n = 6 ; r = - 0,59$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,59$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3575$, indica que sólo el 35,75 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.2.T.E. Muestra 4A: Mezcla de gasóleo A y 40% (v/v) de agua.

d (kg m ⁻³)	NC	4A			
842,9	51,1	4A1			
843,5	50,9	4A2	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,83
843,5	50,7	4A3			
843,5	50,5	4A4			
843,9	50,5	4A5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,6829
844,2	50,5	4A6			



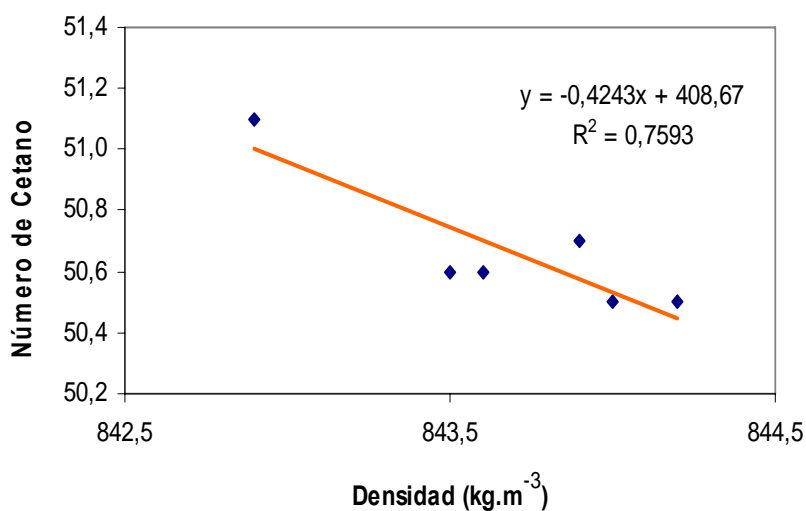
$$n = 6 ; r = - 0,83$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,83$, indica: Correlación negativa moderada.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,6829$, indica que sólo el 68,29 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.2.T.F. Muestra 5A: Mezcla de gasóleo A y 50% (v/v) de agua.

d (kg m ⁻³)	NC	5A			
842,9	51,1	5A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,87
843,9	50,7	5A2			
843,5	50,6	5A3			
843,6	50,6	5A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,7593
844,0	50,5	5A5			
844,2	50,5	5A6			



$$n = 6 ; r = -0,87$$

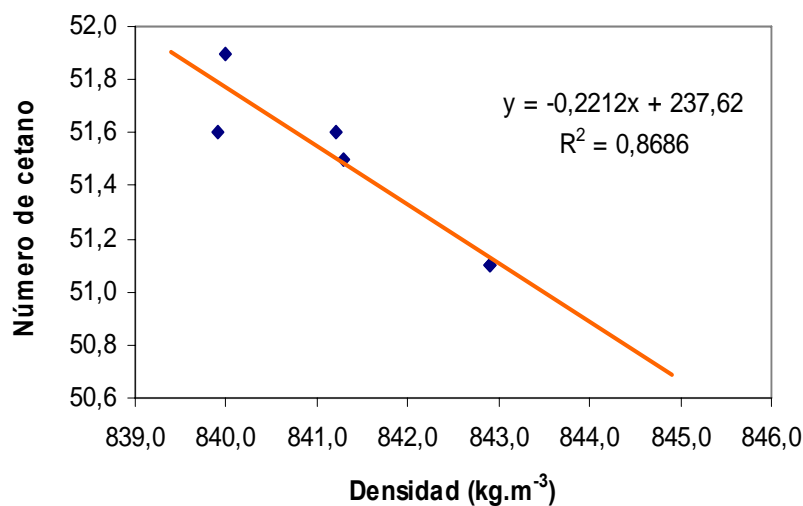
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,87$, indica: Correlación negativa moderadamente fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,7593$, indica que el 75,93 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.2.V. “número de cetano / densidad” en función porcentaje de agua (V).

III.3.1.2.V.A. Muestras A1: Gasóleo A y sus mezclas, a los 2 meses de estudio

d (kg m ⁻³)	NC	A1			
840,0	51,9	0A1			
839,9	51,6	1A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	-0,93
841,2	51,6	2A1			
841,3	51,5	3A1			
842,9	51,1	4A1	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,8686
842,9	51,1	5A1			



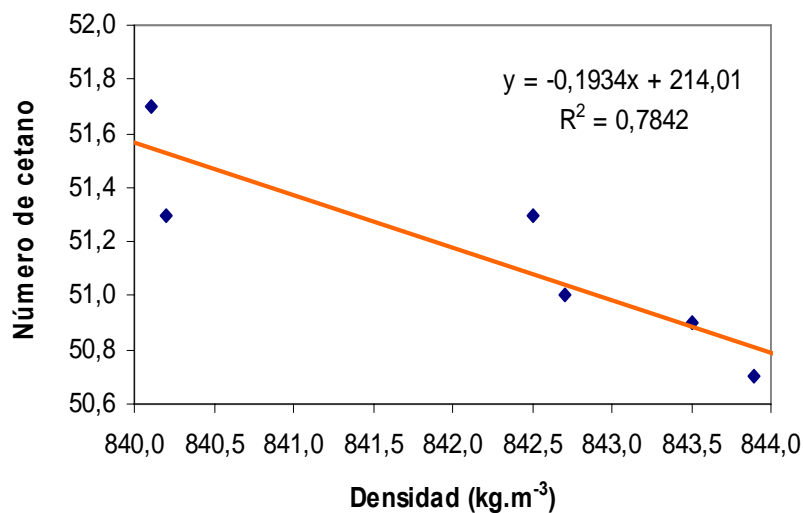
$$n = 6 ; r = - 0,93 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,93$, indica: Correlación negativa fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,8686$, indica que el 86,86 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.2.V.B. Muestras A2: Gasóleo A y sus mezclas, a los 4 meses de estudio

d (kg m ⁻³)	NC	A2			
840,1	51,7	0A2	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	-0,89
840,2	51,3	1A2			
842,5	51,3	2A2			
842,7	51,0	3A2	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,7842
843,5	50,9	4A2			
843,9	50,7	5A2			



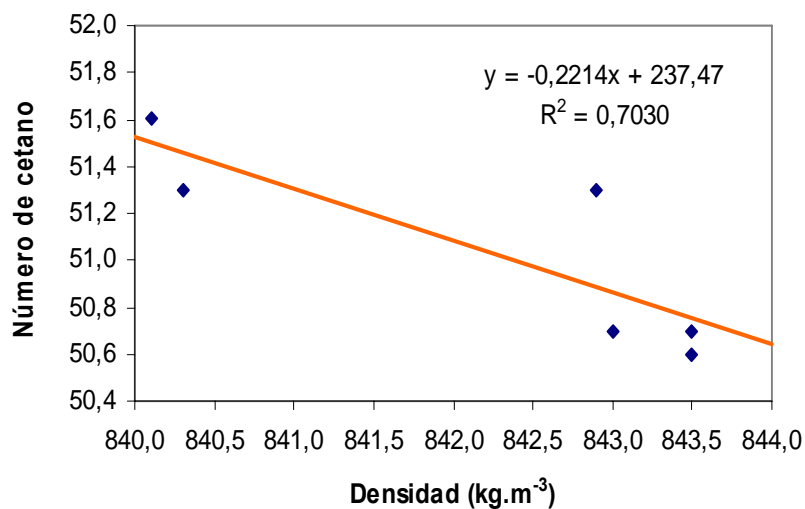
$$n = 6 ; r = -0,89 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,89$, indica: Correlación negativa moderadamente fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,7842$, indica que el 78,42 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.
- Realizado el test de hipótesis de r , se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.2.V.C. Muestras A3: Gasóleo A y sus mezclas, a los 6 meses de estudio

d (kg m ⁻³)	NC	A3			
840,1	51,6	0A3	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	-0,84
840,3	51,3	1A3			
842,9	50,9	2A3			
843,0	50,7	3A3	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,7030
843,5	50,7	4A3			
843,5	50,6	5A3			



$$n = 6 ; r = - 0,84 ; p < 0,05$$

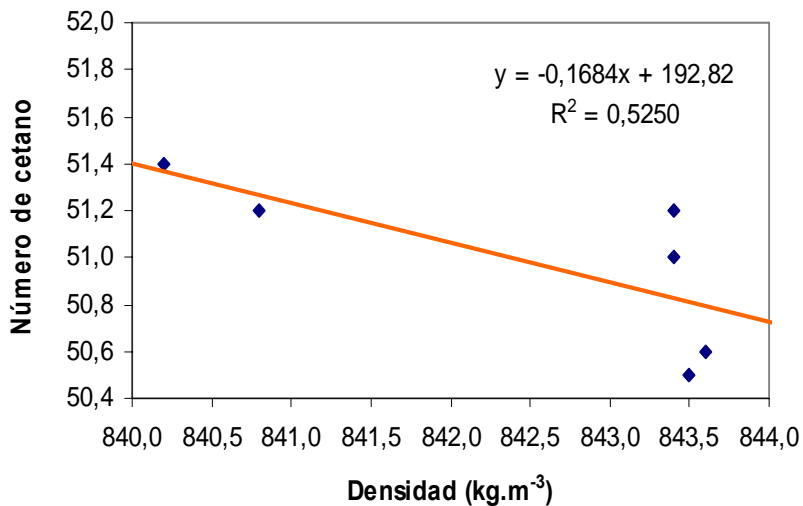
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,84$, indica: Correlación negativa moderadamente fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,7030$, indica que el 70,30 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.2.V.D. Muestras A4: Gasóleo A y sus mezclas, a los 8 meses de estudio

d (kg m ⁻³)	NC	A4			
840,2	51,4	0A4	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	r	-0,72
840,8	51,2	1A4			
843,4	50,9	2A4			
843,4	51,0	3A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R ²	0,5250
843,5	50,5	4A4			
843,6	50,6	5A4			



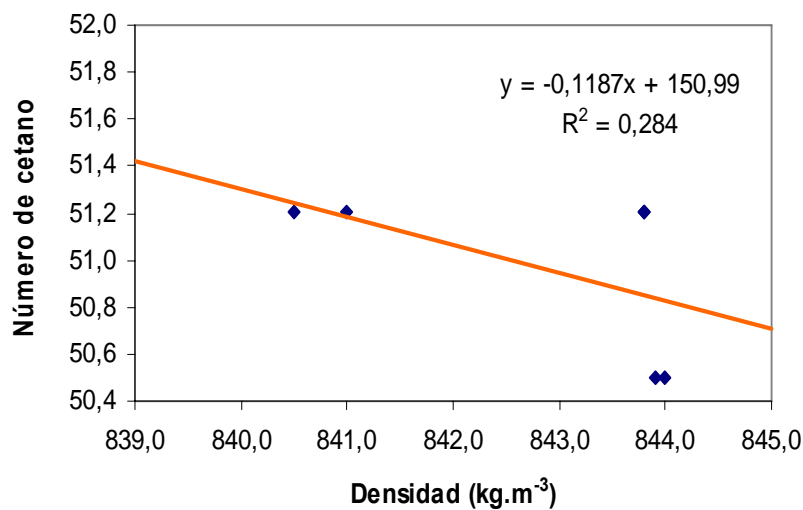
n = 6 ; r = - 0,72

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,72$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,5250$, indica que sólo el 52,50 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.2.V.E. Muestras A5: Gasóleo A y sus mezclas, a los 10 meses de estudio

d (kg m ⁻³)	NC	A5			
840,5	51,2	0A5	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	-0,53
841,0	51,2	1A5			
843,8	51,0	2A5			
843,8	51,2	3A5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,2840
843,9	50,5	4A5			
844,0	50,5	5A5			



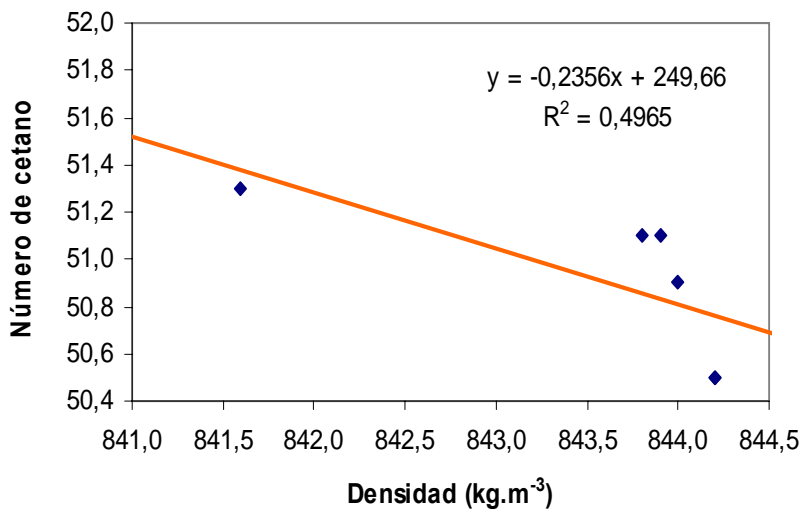
$$n = 6 ; r = -0,53$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,53$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,284$, indica que el solamente el 28,40 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.2.V.F. Muestras A6: Gasóleo A y sus mezclas, a los 12 meses de estudio

d (kg m ⁻³)	NC	A6			
841,6	51,3	0A6	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	-0,70
843,8	51,1	1A6			
843,9	50,7	2A6			
844,0	50,9	3A6	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,4965
844,2	50,5	4A6			
844,2	50,5	5A6			



$$n = 6 ; r = -0,70$$

Análisis de los resultados:

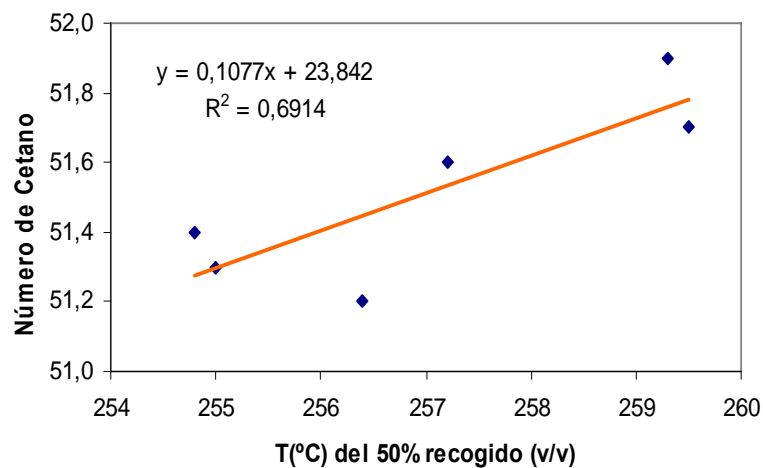
- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = -0,70$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,4965$, indica que el solamente el 49,65 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la densidad.

III.3.1.3. CORRELACIONES N° CETANO / T50.

III.3.1.3.T. “número de cetano / T50” en función del tiempo (T).

III.3.1.3.T.A. Muestra 0A: Gasóleo A

T50 (°C)	NC	0A			
259,3	51,9	0A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,83
259,5	51,7	0A2			
257,2	51,6	0A3			
254,8	51,4	0A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,6914
256,4	51,2	0A5			
255,0	51,3	0A6			



$$n = 6 ; r = 0,83 ; p < 0,05$$

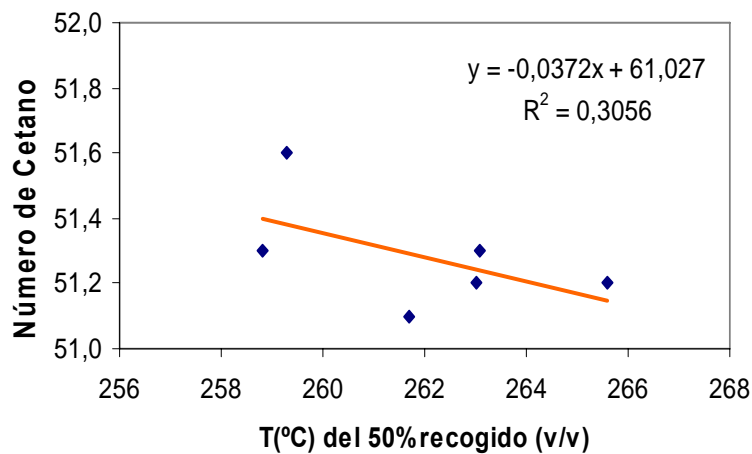
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,84$, indica: Correlación positiva moderadamente fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,6914$, indica que el 69,14 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.1.3.T.B. Muestra 1A: Mezcla de gasóleo A y 10% (v/v) de agua.

T 50%	NC	1A			
259,3	51,6	1A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	-0,55
258,8	51,3	1A2			
263,1	51,3	1A3			
263,0	51,2	1A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,3056
265,6	51,2	1A5			
261,7	51,1	1A6			



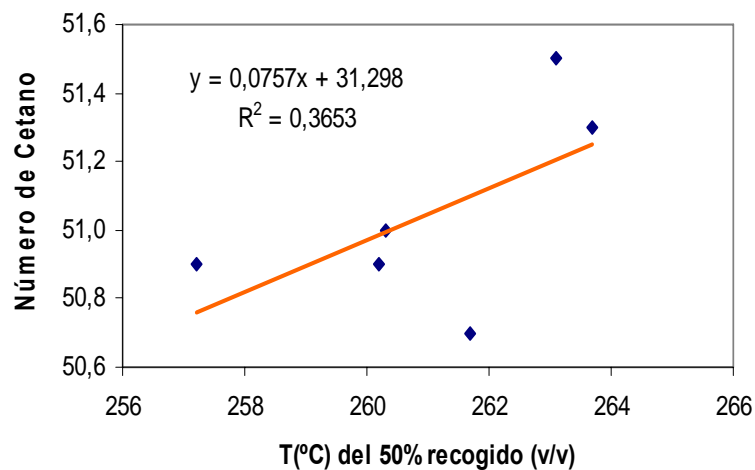
n = 6 ; r = - 0,55

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = - 0,55$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3056$, indica que sólo el 30,56 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.T.C. Muestra 2A: Mezcla de gasóleo A y 20% (v/v) de agua.

T 50%	NC	2A			
263,1	51,5	2A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,60
263,7	51,3	2A2			
260,2	50,9	2A3			
257,2	50,9	2A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,3653
260,3	51,0	2A5			
261,7	50,7	2A6			



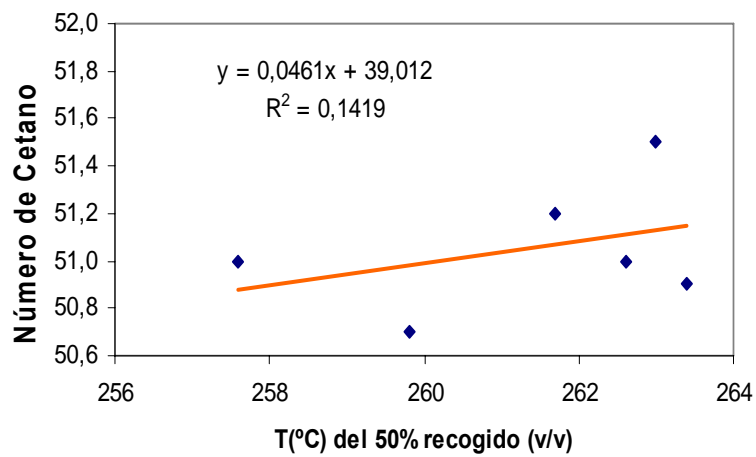
$$n = 6 ; r = 0,60$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,60$, indica: Correlación positiva débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3653$, indica que sólo el 36,53 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.T.D. Muestra 3A: Mezcla de gasóleo A y 30% (v/v) de agua.

T 50%	NC	3A			
263,0	51,5	3A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,38
262,6	51,0	3A2			
259,8	50,7	3A3			
257,6	51,0	3A4			
261,7	51,2	3A5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,1419
263,4	50,9	3A6			



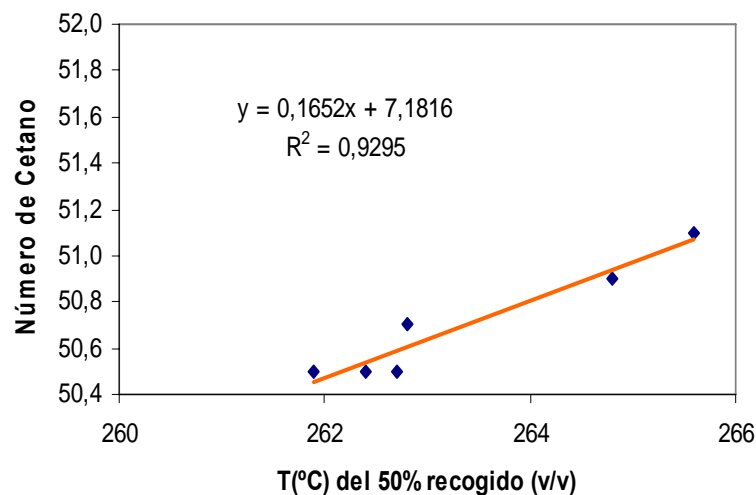
$$n = 6 ; r = 0,38$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,38$, indica: Correlación positiva muy débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,1419$, indica que sólo el 14,19 % de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.T.E. Muestra 4A: Mezcla de gasóleo A y 40% (v/v) de agua.

T 50%	NC	4A			
265,6	51,1	4A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,96
264,8	50,9	4A2			
262,8	50,7	4A3			
261,9	50,5	4A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,9295
262,7	50,5	4A5			
262,4	50,5	4A6			



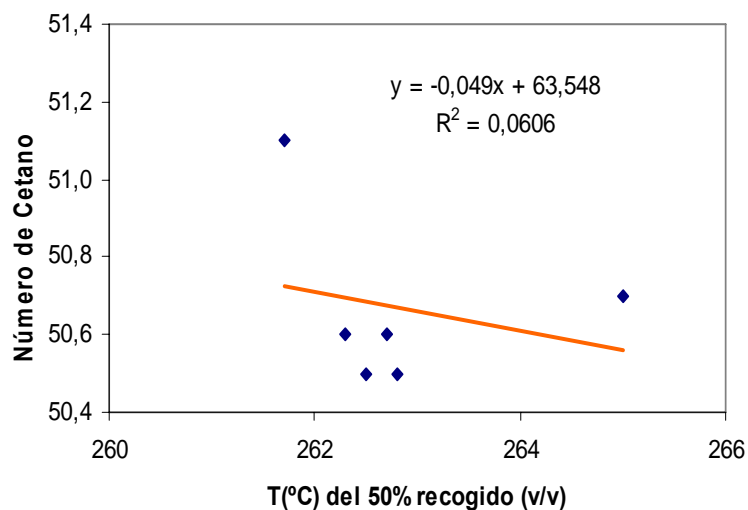
$$n = 6 ; r = 0,96$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,96$, indica: Correlación positiva muy fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,9295$, indica que el 92,95% de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.T.F. Muestra 5A: Mezcla de gasóleo A y 50% (v/v) de agua.

T 50%	NC	5A			
261,7	51,1	5A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,24
265,0	50,7	5A2			
262,7	50,6	5A3			
262,3	50,6	5A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,0606
262,5	50,5	5A5			
262,8	50,5	5A6			



n = 6 ; r = 0,24

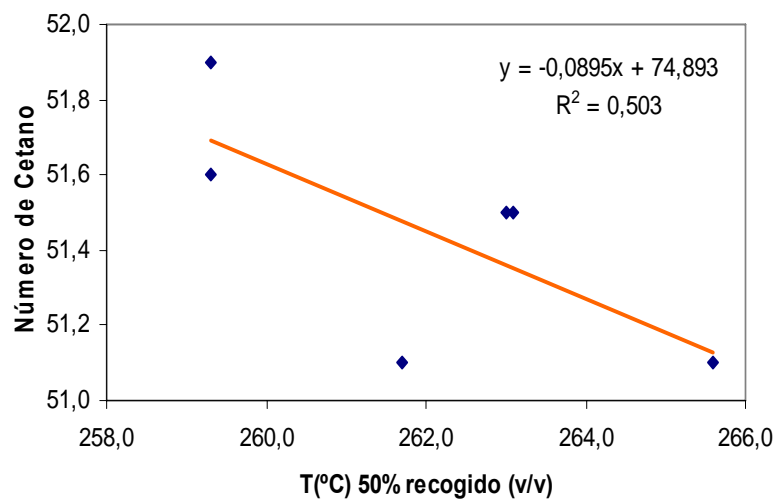
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,24$, indica: no existe correlación lineal.

III.3.1.3.V. “número de cetano / T50” en función porcentaje de agua (V).

III.3.1.3.V.A. Muestras A1: Gasóleo A y sus mezclas, a los 2 meses de estudio

T50%	NC	A1			
259,3	51,9	0A1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,71
259,3	51,6	1A1			
263,1	51,5	2A1			
263,0	51,5	3A1	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,5030
265,6	51,1	4A1			
261,7	51,1	5A1			



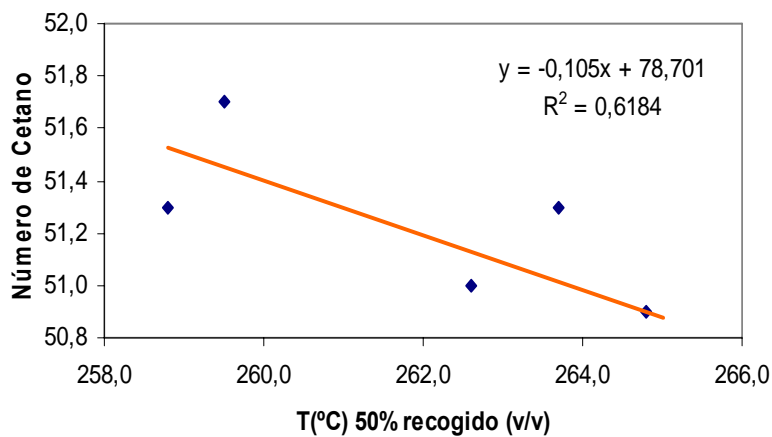
$$n = 6 ; r = - 0,71$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = - 0,71$, indica: Correlación negativa moderada.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,5030$, indica que el sólo el 50,30% de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.V.B. Muestras A2: Gasóleo A y sus mezclas, a los 4 meses de estudio

T50%	NC	A2			
259,5	51,7	0A2			
258,8	51,3	1A2	<i>Coeficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,79
263,7	51,3	2A2			
262,6	51,0	3A2			
264,8	50,9	4A2	<i>Coeficiente de Determinación</i>	R²	0,6184
265,0	50,7	5A2			



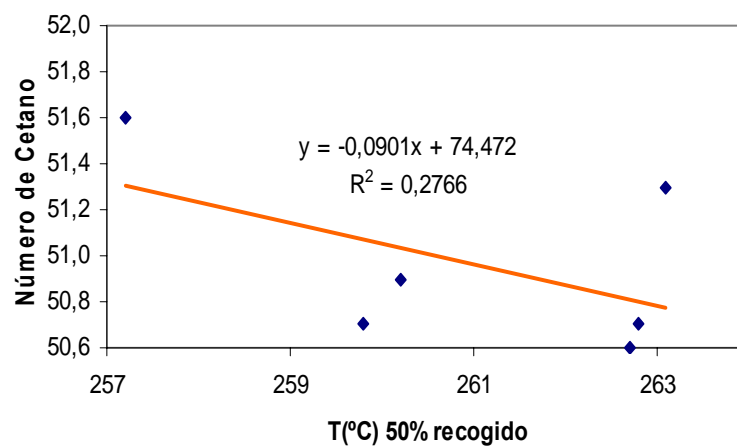
$$n = 6 ; r = - 0,79$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coeficiente de Correlación Lineal*: $r = - 0,79$, indica: Correlación negativa moderada.
- El *Coeficiente de Determinación* $R^2 = 0,6184$, indica que el sólo el 61,84% de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.V.C. Muestras A3: Gasóleo A y sus mezclas, a los 6 meses de estudio

T50%	NC	A3			
257,2	51,6	0A3	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,53
263,1	51,3	1A3			
260,2	50,9	2A3			
259,8	50,7	3A3	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,2766
262,8	50,7	4A3			
262,7	50,6	5A3			



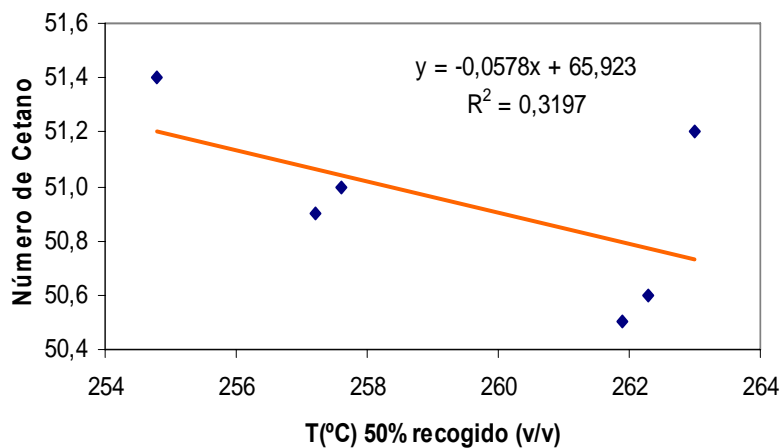
$$n = 6 ; r = - 0,53$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = - 0,53$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,2766$, indica que el sólo el 27,66% de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.V.D. Muestras A4: Gasóleo A y sus mezclas, a los 8 meses de estudio

T50%	NC	A4			
254,8	51,4	0A4	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,57
263,0	51,2	1A4			
257,2	50,9	2A4			
257,6	51,0	3A4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,3197
261,9	50,5	4A4			
262,3	50,6	5A4			



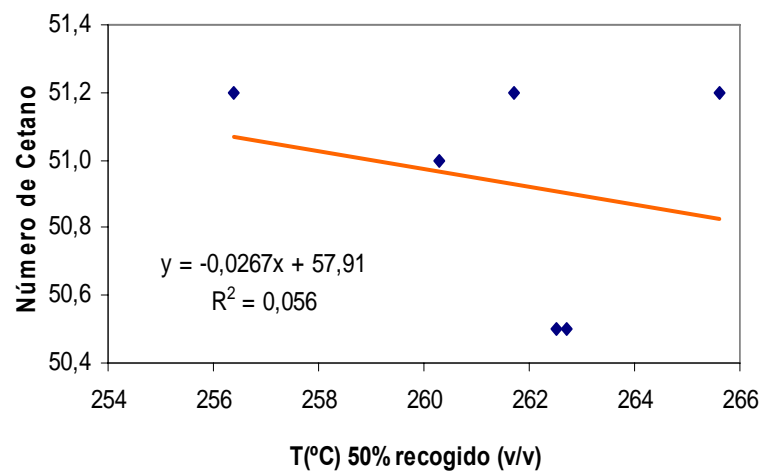
$$n = 6 ; r = - 0,57$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = - 0,57$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3197$, indica que el sólo el 31,97% de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

III.3.1.3.V.E. Muestras A5: Gasóleo A y sus mezclas, a los 10 meses de estudio

T50%	NC	A5			
256,4	51,2	0A5	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,24
265,6	51,2	1A5			
260,3	51,0	2A5			
261,7	51,2	3A5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,056
262,7	50,5	4A5			
262,5	50,5	5A5			



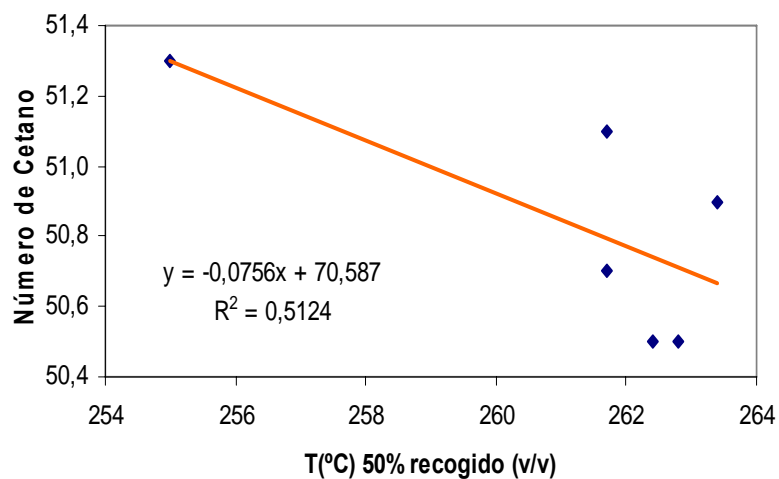
$$n = 6 ; r = - 0,24$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = - 0,24$, indica: Correlación lineal prácticamente inexistente.

III.3.1.3.V.F. Muestras A6: Gasóleo A y sus mezclas, a los 12 meses de estudio

T50%	NC	A6			
255,0	51,3	0A6	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	- 0,72
261,7	51,1	1A6			
261,7	50,7	2A6			
263,4	50,9	3A6	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,5124
262,4	50,5	4A6			
262,8	50,5	5A6			



$$n = 6 ; r = - 0,24$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = - 0,72$, indica: Correlación negativa débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,5124$, indica que el sólo el 51,24% de la variabilidad del número de cetano se explica por la T50.

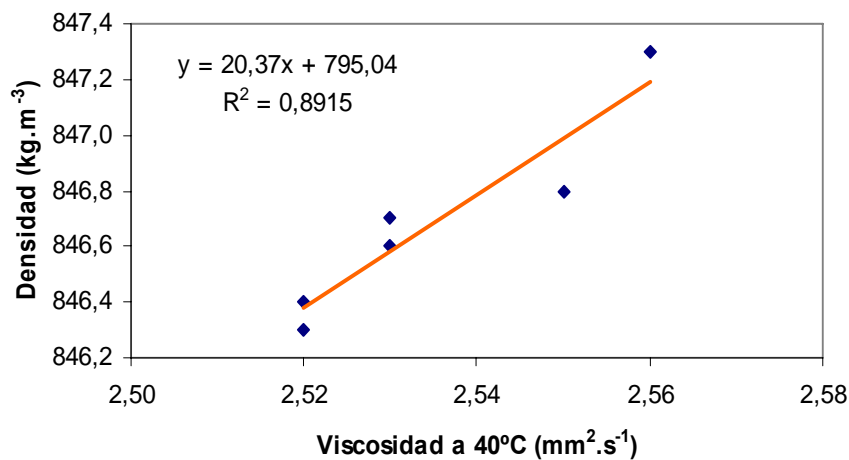
III.3.2. CORRELACIONES PARA GASÓLEO C Y SUS MEZCLAS.

III.3.2.1. CORRELACIONES DENSIDAD/VISCOSIDAD.

III.3.2.1.T. “densidad / viscosidad” en función del tiempo (T).

III.3.2.1.T.A. Muestra 0C: Gasóleo C

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	0C			
2,52	846,3	0C1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,94
2,52	846,4	0C2			
2,53	846,6	0C3			
2,53	846,7	0C4			
2,55	846,8	0C5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,8915
2,56	847,3	0C6			



$$n = 6 ; r = 0,94; p < 0,05$$

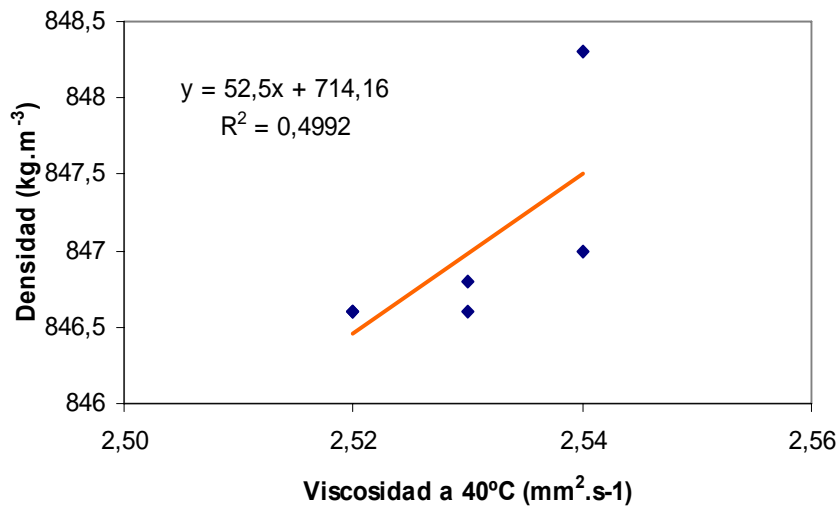
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,94$, indica: Correlación positiva muy fuerte.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,8915$, indica que el 89,15 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.

- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.T.B. Muestra 1C: Mezcla de Gasóleo C y agua al 10%(v/v)

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	1C			
2,52	846,6	1C1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,71
2,52	846,6	1C2			
2,53	846,6	1C3			
2,53	846,8	1C4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,4992
2,54	847,0	1C5			
2,54	848,3	1C6			



n = 6 ; r = 0,71; p<0,05

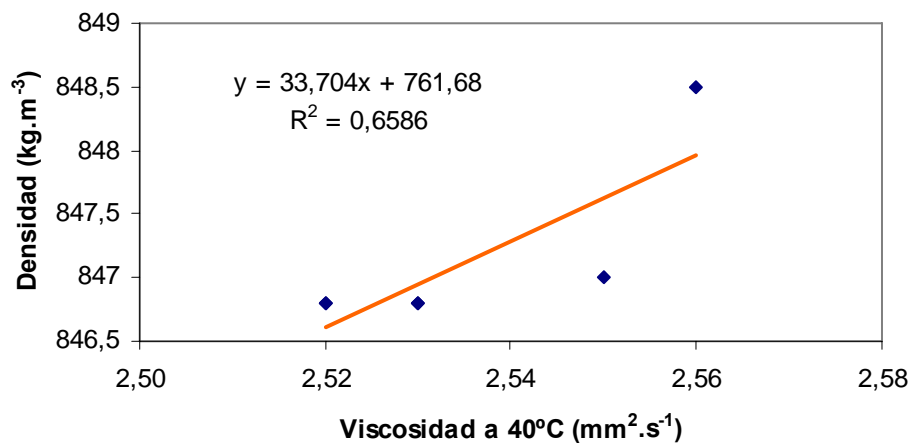
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,71$, indica: Correlación positiva moderada.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,4992$, indica que el 49,92 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.

- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r no es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.T.C. Muestra 2C: mezcla de gasóleo C y agua al 20%(v/v)

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	2C			
2,52	846,8	2C1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,81
2,52	846,8	2C2			
2,53	846,8	2C3			
2,53	846,8	2C4			
2,55	847,0	2C5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R^2	0,6586
2,56	848,5	2C6			



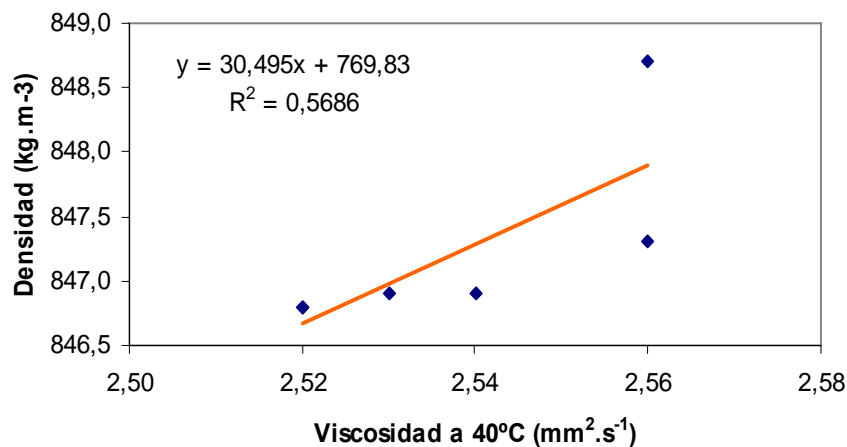
$$n = 6 ; r = 0,81 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,81$, indica: Correlación positiva moderada.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,6586$, indica que el 65,86 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.T.D. Muestra 3C: mezcla de gasóleo C y agua al 30%(v/v)

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	3C			
2,52	846,8	3C1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,75
2,52	846,8	3C2			
2,53	846,9	3C3			
2,54	846,9	3C4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R²	0,5686
2,56	847,3	3C5			
2,56	848,7	3C6			



n = 6 ; r = 0,75; p<0,05

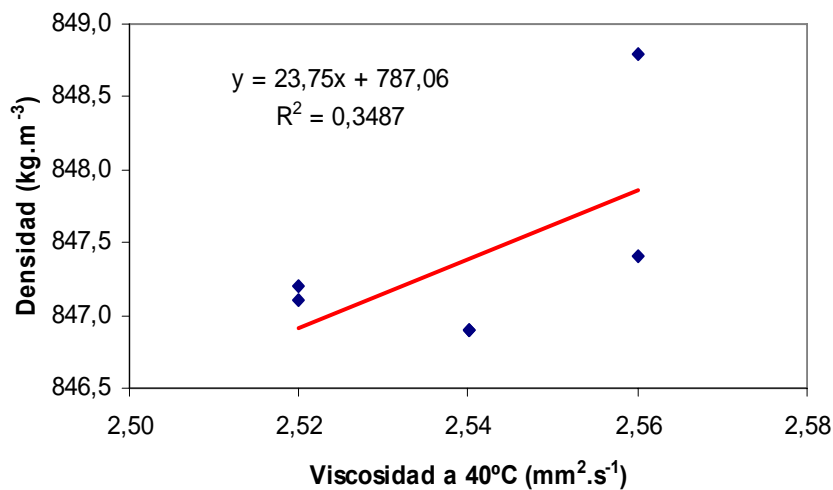
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,75$, indica: Correlación positiva moderada.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,5686$, indica que el 56,86 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.

- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r no es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.T.E. Muestra 4C: mezcla de gasóleo C y agua al 40%(v/v)

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	4C			
2,52	847,1	4C1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,59
2,52	847,2	4C2			
2,54	846,9	4C3			
2,54	846,9	4C4			
2,56	847,4	4C5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,3487
2,56	848,8	4C6			



n = 6 ; r = 0,59; p < 0,05

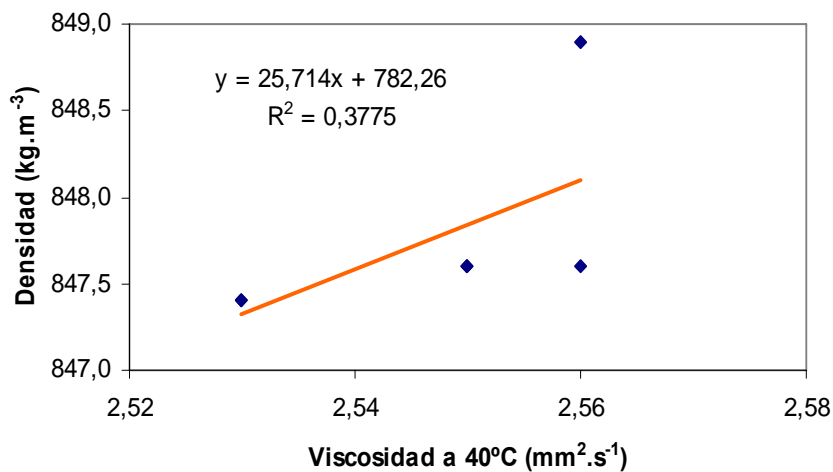
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,59$, indica: Correlación positiva débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3487$, indica que sólo el 34,87 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.

- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r no es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.T.F. Muestra 5C: mezcla de gasóleo C y agua al 50%(v/v)

μ ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	d (kg m^{-3})	5C			
2,53	847,4	5C1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,61
2,53	847,4	5C2			
2,55	847,6	5C3			
2,55	847,6	5C4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,3775
2,56	847,6	5C5			
2,56	848,9	5C6			



$$n = 6 ; r = 0,61 ; p < 0,05$$

Análisis de los resultados:

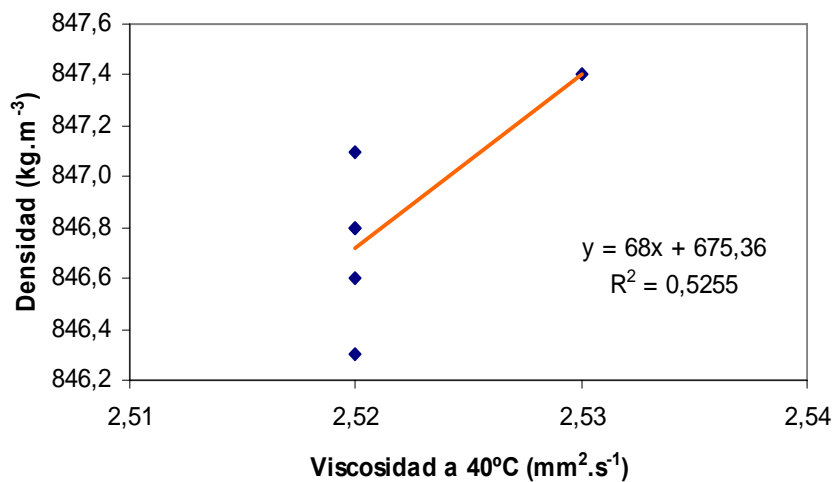
- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,61$, indica: Correlación positiva débil.
- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,3775$, indica que sólo el 37,75 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.

- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r no es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.V “densidad / viscosidad” en función del porcentaje de agua en las muestras (V).

III.3.2.1.V.A. Muestras C1: Gasóleo C y sus mezclas, a los 2 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	C1			
2,52	846,3	0C1	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,72
2,52	846,6	1C1			
2,52	846,8	2C1			
2,52	846,8	3C1	<i>Coefficiente de Determinación</i>	<i>R²</i>	0,5255
2,52	847,1	4C1			
2,53	847,4	5C1			



n = 6 ; r = 0,72; p < 0,05

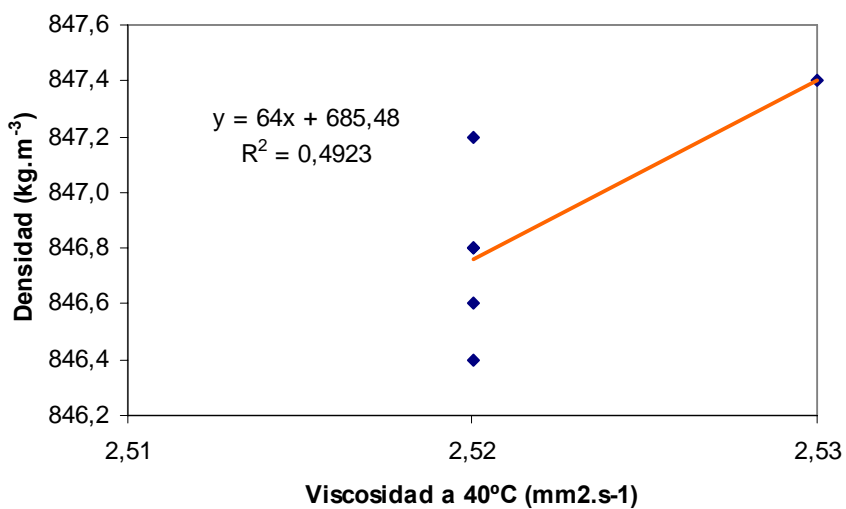
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,72$, indica: Correlación positiva débil.

- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,5255$, indica que sólo el 52,55 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r no es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.V.B. Muestras C2: Gasóleo C y sus mezclas, a los 4 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	C2			
2,52	846,4	0C2	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,70
2,52	846,6	1C2			
2,52	846,8	2C2			
2,52	846,8	3C2			
2,52	847,2	4C2			
2,53	847,4	5C2			
			<i>Coefficiente de Determinación</i>	R^2	0,4923



$$n = 6 ; r = 0,70$$

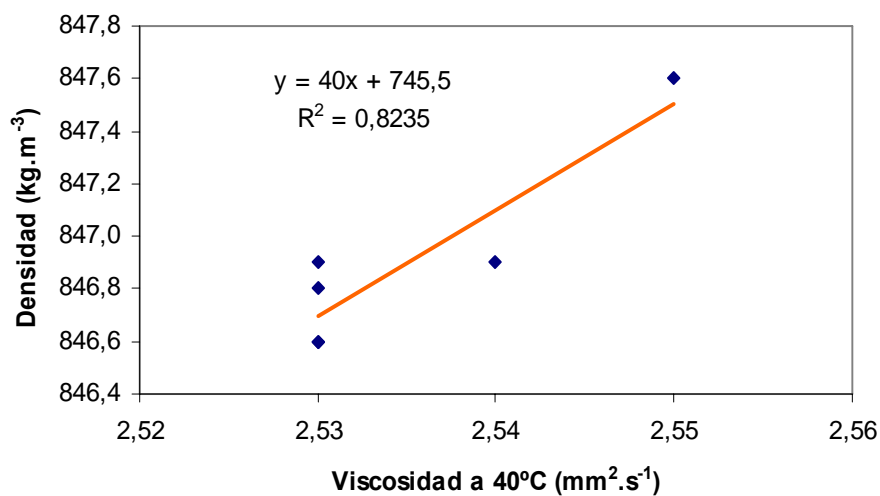
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,70$, indica: Correlación positiva débil.

- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,4923$, indica que sólo el 49,23 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.

III.3.2.1.V.C. Muestras C3: Gasóleo C y sus mezclas, a los 6 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	C3			
2,53	846,6	0C3	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,91
2,53	846,6	1C3			
2,53	846,8	2C3			
2,53	846,9	3C3	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R^2	0,8235
2,54	846,9	4C3			
2,55	847,6	5C3			



$$n = 6 ; r = 0,91; p < 0,05$$

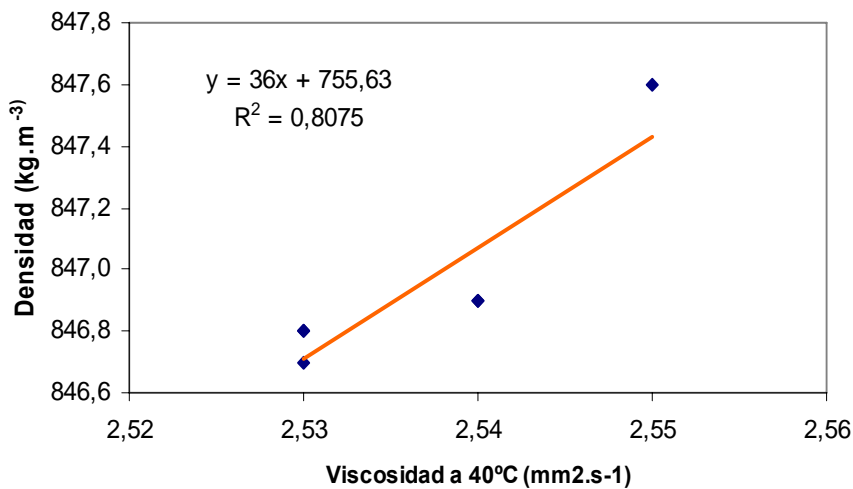
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,91$, indica: Correlación positiva fuerte.

- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,8235$, indica que sólo el 82,35 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.V.D. Muestras C4: Gasóleo C y sus mezclas, a los 8 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	C4			
2,53	846,7	0C4	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	r	0,90
2,53	846,8	1C4			
2,53	846,8	2C4			
2,54	846,9	3C4	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R ²	0,8075
2,54	846,9	4C4			
2,55	847,6	5C4			



n = 6 ; r = 0,90; p<0,05

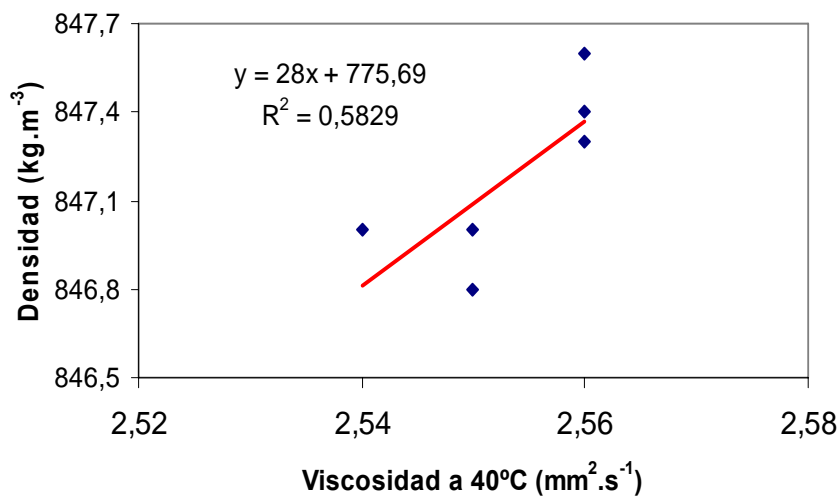
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,90$, indica: Correlación positiva fuerte.

- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,8075$, indica que sólo el 80,75 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.V.E. Muestras C5: Gasóleo C y sus mezclas, a los 10 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	C5			
2,55	846,8	0C5	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	<i>r</i>	0,76
2,54	847,0	1C5			
2,55	847,0	2C5			
2,56	847,3	3C5			
2,56	847,4	4C5	<i>Coefficiente de Determinación</i>	R^2	0,5829
2,56	847,6	5C5			



n = 6 ; r = 0,76; p < 0,05

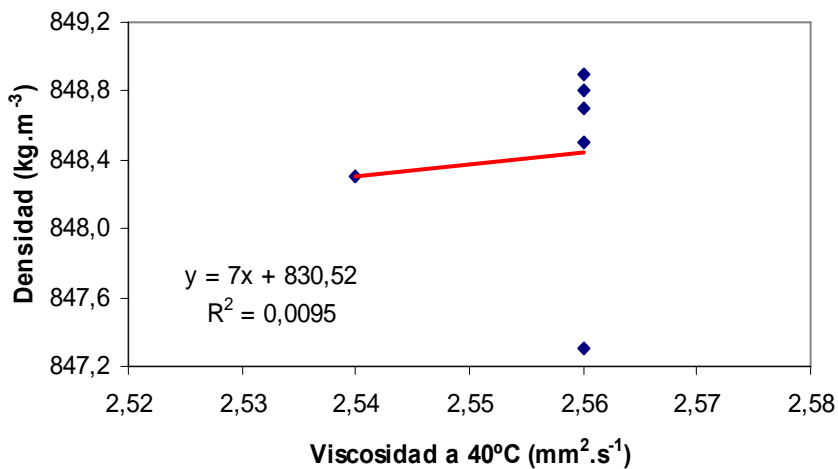
Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0,76$, indica: Correlación positiva moderada.

- El *Coefficiente de Determinación* $R^2 = 0,5829$, indica que sólo el 58,29 % de la variabilidad de la densidad se explica por la viscosidad.
- Realizado el test de hipótesis de r, se puede asegurar que r no es estadísticamente significativo para un valor de $p < 0,05$.

III.3.2.1.V.F. Muestras C6: Gasóleo C y sus mezclas, a los 12 meses de estudio.

μ (mm ² s ⁻¹)	d (kg m ⁻³)	C6						
2,56	847,3	0C6	<i>Coefficiente de correlación lineal</i>	r	0			
2,54	848,3	1C6						
2,56	848,5	2C6						
2,56	848,7	3C6						
2,56	848,8	4C6				<i>Coefficiente de Determinación</i>	R ²	0,0095
2,56	848,9	5C6						



n = 6 ; r = 0

Análisis de los resultados:

- El valor obtenido para el *Coefficiente de Correlación Lineal*: $r = 0$ indica: incorrelación.

IV. CONCLUSIONES

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio del efecto que sobre la calidad de un gasóleo de automoción (clase A) produce el contacto del mismo con distintos porcentajes de agua, y la posible influencia que en dicha calidad tenga no sólo el contacto con el agua sino también el tiempo transcurrido durante su almacenamiento en condiciones ambientales. Idéntico estudio se sigue a partir de un gasóleo para calefacción (clase C) y sus mezclas con las distintas proporciones de agua.

Recordar que los gasóleos y sus mezclas acuosas se almacenaron en ausencia de luz, excepto en los períodos de agitación y de análisis, y a temperatura ambiente. Se ha procedido a su almacenamiento en botellas de vidrio borosilicatado Pyrex con cierre de seguridad, tratando de establecer las mejores condiciones a la hora de asegurar la estabilidad del combustible.

Las medidas de las propiedades objeto de este estudio, fueron determinadas mediante los procedimientos que se recogen en el capítulo II, ajustando los ensayos a las normas establecidas para este tipo de producto en la legislación correspondiente.

Los resultados obtenidos para los distintos parámetros estudiados se recogen en las tablas que figuran en el anexo 1 y que se muestran de forma parcial en la exposición y discusión de resultados.

A partir de dichos datos se han realizado las representaciones gráficas de las distintas características frente al contenido de agua en los distintos tiempos de estudio, así como frente al tiempo de almacenamiento, tanto para los gasóleos A y C como para sus distintas mezclas con agua, lo que permite una mejor visualización de la evolución de los resultados obtenidos en cada momento.

El estudio tiene siempre en cuenta el momento en que se han recogido las muestras de gasóleo A y C ha partir de las cuales se han realizado las mezclas debido a la variabilidad estacional de alguna de las propiedades inherentes a su calidad, así como la legislación en vigor en el momento en que se ha procedido a la realización de los ensayos conducentes a la obtención de los resultados expuestos en el presente trabajo.

También se ha considerado oportuno comprobar si existe alguna correlación entre la variación producida en los datos obtenidos para varias parejas de las propiedades a estudio. Para ello en primer término se han elegido aquellas parejas de propiedades más representativas a la hora de determinar la calidad del gasóleo.

Se ha calculado, sobre las distintas parejas de variables, el coeficiente de correlación de Pearson, r ; así como el coeficiente de determinación y se han realizado los correspondientes tests de hipótesis para medir su grado de significación.

IV.1. GASÓLEO A Y SUS MEZCLAS CON AGUA.

1. Se ha estudiado la variación experimentada por la **densidad** con el porcentaje de agua de las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año).

⇒ Según los resultados obtenidos podemos concluir que *la densidad varía con la cantidad de agua en la mezcla, y crece a medida que aumenta ésta.*

⇒ Se constata que a pesar de producirse un incremento en la densidad de las muestras de estudio, ningún valor sale fuera de los límites establecidos en la legislación vigente para gasóleo A. El límite inferior impuesto a la densidad se justifica por la preocupación de alcanzar una potencia máxima suficiente para el motor, y el superior se fija con objeto de minimizar la formación de humos a plena carga, debidos al incremento de la riqueza media en la cámara de combustión.

Se ha estudiado también la variación experimentada por la **densidad** con el tiempo de almacenamiento.

⇒ Los resultados obtenidos permiten concluir que los valores de *la densidad para el gasóleo y las mezclas de gasóleo A con agua, independientemente del % de la misma que contengan éstas, manifiestan una clara tendencia a aumentar con el tiempo de almacenamiento.*

El estudio permite afirmar, por tanto, que *la densidad depende de la proporción de agua en la mezcla, crece a medida que aumenta la proporción de ésta, y aumenta conforme transcurre el tiempo de almacenamiento.*

2. El término **transparencia y brillo** según ASTM D 4176, se refiere a la ausencia de turbidez o partículas visibles en el seno del combustible.

⇒ De la observación visual de las muestras de gasóleo A, y de sus mezclas con distintas proporciones de agua, a lo largo del período de tiempo marcado para el estudio constatamos que ninguna de ellas presenta turbidez. Lo que sí *se observa es la aparición a partir del cuarto mes de almacenamiento, en la interfase agua/gasóleo de todas las mezclas de gasóleo A con agua, de una banda muy fina de color claro con aspecto de limo.*

3. Se ha estudiado la evolución del **color** en las muestras objeto de estudio con el tiempo de almacenamiento y con el % de agua contenido en las mismas.

⇒ El estudio de los resultados obtenidos permite afirmar que *la evolución del color no depende del contenido de agua de las mezclas.*

- ⇒ Se constata que tanto para el gasóleo A como para todas las mezclas con agua *el color permanece constante durante la mitad del tiempo estipulado para el estudio, un año, aumenta a partir del sexto mes, y vuelve a mantenerse en ese valor constante hasta transcurrido el tiempo total de estudio.* Es necesario resaltar que la determinación del color es por comparación, y la escala varía en términos de $\pm 0,5$ unidades.
- ⇒ A pesar de producirse, con el tiempo, un incremento en el color de todas las muestras a estudio, ningún valor se sale fuera del máximo establecido por la legislación para el gasóleo A.

Por tanto podemos concluir que *la evolución del color de las muestras de gasóleo A, y de las mezclas de éste con distintas proporciones de agua no depende del contenido de agua en la mezcla pero si del tiempo de almacenamiento de la misma.*

4. Se ha estudiado la variación experimentada por **la viscosidad cinemática a 40°C** con el porcentaje de agua contenido en las muestras en sucesivos períodos de tiempo.

- ⇒ Se aprecia como *hasta los dos meses de almacenamiento la viscosidad permanece inalterada para todas las muestras, pero a partir de los 4 meses de almacenamiento crece con la proporción de agua en la mezcla.*

Se ha estudiado también la variación experimentada por la viscosidad cinemática a 40°C con el tiempo de almacenamiento, para el gasóleo A y sus distintas mezclas con agua.

- ⇒ Los resultados obtenidos permiten concluir que *existe una tendencia al incremento de la viscosidad cinemática con el tiempo de almacenamiento tanto para el gasóleo A como para todas las mezclas del mismo con las distintas proporciones de agua.* La variación observada a lo largo del tiempo total de estudio es de un 12% para el gasóleo A; 11,5% para mezcla del 10% de agua; 12,5 % para la del 20% de agua; 14% para la del 30% de agua; y 15,8 % para las del 40 y 50%.
- ⇒ Se constata que, a pesar de producirse un incremento en la viscosidad de las muestras a estudio, con el tiempo de almacenamiento, ningún valor sale fuera de los límites establecidos en la legislación vigente para la viscosidad cinemática a 40°C del gasóleo de automoción. Desde el punto de vista del normal funcionamiento del motor reseñar que un combustible demasiado viscoso aumentaría las pérdidas de carga en bomba e inyectores, lo que tendería a reducir la presión de inyección, empeorar la pulverización, y por tanto afectar a la combustión. Por el contrario un combustible con viscosidad demasiado baja podría provocar el gripado de la bomba de inyección.

5. Se ha estudiado la variación del **punto de inflamación** con el porcentaje de agua de las muestras, y con el tiempo de almacenamiento de las mismas.

⇒ Los valores obtenidos para *el punto de inflamación en vaso cerrado Pensky-Martens para las distintas muestras de gasóleo A y mezclas de gasóleo A con distintas proporciones de agua evidencian que éste se ha mantenido en un valor prácticamente constante en todas ellas a lo largo del tiempo establecido para la realización del estudio.*

6. Se ha estudiado la variación experimentada por el **punto de obstrucción de filtro en frío, POFF**, con el tiempo de almacenamiento y con el porcentaje de agua en las muestras.

Reseñar que la determinación se ha llevado a cabo sin proceder a la eliminación previa del agua presente en las muestras a pesar de que en un análisis de calidad es preciso eliminarla si se detecta su presencia. La decisión de la no eliminación previa se tomó precisamente para tratar de evaluar el efecto de su presencia.

⇒ *Los resultados obtenidos muestran una alta variabilidad, reseñar que este hecho conllevó que se extremaran las comprobaciones rutinarias en cuanto al correcto funcionamiento del equipo empleado en la determinación. Se comprobó repetidas veces el buen funcionamiento del mismo empleando para ello patrones certificados.*

⇒ La conclusión a la que se llega de un estudio detallado de los resultados una vez comprobadas las condiciones correctas de operación es que el filtro se ve obstruido por cristales de hielo antes que por los cristales de parafina que serían los que en condiciones óptimas de calidad obstruirían el mismo a una temperatura más baja.

⇒ También es posible que en esta variabilidad afecte el hecho de que el POFF se ve notablemente influenciado por la composición del combustible, fundamentalmente por el porcentaje de parafinas y puede alterarse cuando el combustible sufre calentamientos y enfriamientos o cuando se producen fenómenos de estratificación en almacenamientos prolongados. Las muestras durante el estudio no se han almacenado a temperatura constante, por lo que han estado sometidas a la variabilidad de temperatura estacional propias del clima.

7. Mediante gravimetría se ha procedido a estudiar la variación que experimenta la **contaminación total (contenido de partículas sólidas)** con el porcentaje de agua en los sucesivos períodos de estudio, y con el tiempo de almacenamiento.

⇒ *Al observar la evolución de la contaminación total frente al contenido de agua para los distintos períodos de estudio se aprecia que no sigue una tendencia definida, crece y decrece de forma aleatoria, pero sin alcanzar en ningún caso los 24 mg kg⁻¹ marcados como límite máximo en las especificaciones del gasóleo A.*

⇒ La misma conclusión se obtiene al estudiar la variación de la contaminación total frente al tiempo de almacenamiento. Recordar que debido a que estudiamos mezclas de gasóleo con agua, no es posible agitar por lo que no estamos midiendo las partículas sedimentadas en el fondo.

Por ello *la medida de la contaminación total, en este estudio, sólo nos sirve para constatar que en la fase combustible ninguna muestra alcanzó el valor máximo permitido a un gasóleo de automoción.*

8. Se ha determinado por coulombimetría **el contenido de agua (Karl-Fischer)** en las muestras para estudiar la variación que presenta dicho parámetro con el porcentaje de agua en mezcla, así como con el tiempo de almacenamiento.

⇒ A partir de las determinaciones de agua Karl-Fischer llevadas a cabo *no se puede concluir que exista una tendencia definida en la variación del contenido de agua de las mismas ni con el % de agua en mezcla ni con el tiempo de almacenamiento.*

⇒ Lo que sí podemos afirmar es que en ninguna de las muestras estudiadas se han alcanzado los 200 mg .kg⁻¹, que la legislación establece como límite máximo para un gasóleo de automoción

9. Se han realizado las destilaciones pertinentes y estudiado las **curvas de destilación** de las distintas muestras de gasóleo A y de las mezclas de éste con las distintas proporciones de agua.

⇒ De las curvas de destilación, obtenidas por ASTM D-86, *constatamos la pequeña variabilidad existente entre las distintas muestras destiladas.* Tanto frente al tiempo de almacenamiento como al porcentaje en agua de las distintas mezclas sus curvas de destilación “se confunden”, lo que indica la *pequeña alteración que se produce en lo que a las características de volatilidad se refiere*; indicativo de la poca entidad de los cambios generales producidos en los combustibles a estudio.

⇒ Del estudio de los valores obtenidos para la temperatura en ° C a la que se recoge el 10 %, el 50% y el 90% del destilado se constata que:

- Para el 10%, dicha temperatura aumenta, en general, ligeramente con el tiempo de almacenamiento, para las mezclas de gasóleo A con agua, y disminuye para el gasóleo A.
- Con relación al contenido de agua presente en las muestras, se constata que existe una ligera tendencia al incremento de la T10 con el aumento del porcentaje de agua presente en las mezclas, y este incremento es muy similar dentro de cada uno de los períodos de tiempo en los que se ha llevado a cabo el estudio.

- El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en ° C a la que se recoge el 50 % del destilado constata una tendencia a disminuir ligeramente con el tiempo de almacenamiento en la muestra correspondiente al gasóleo, y no se observa una tendencia clara al aumento o a la disminución con el tiempo de almacenamiento en las muestras formadas por gasóleo A y distintos porcentajes de agua.
 - A igualdad de tiempo de almacenamiento se observa un incremento de la T50 con el contenido de agua presente en las muestras, más acusado en las muestras con agua que en la del gasóleo.
 - El estudio de los valores obtenidos para la temperatura en ° C a la que se recoge el 90 % del destilado constata, en todas las muestras, una tendencia a disminuir ligeramente con el tiempo de almacenamiento.
 - A igualdad de tiempo de almacenamiento se constata un ligero incremento de la T90 conforme aumenta el contenido de agua en las muestras.
- ⇒ En las especificaciones correspondientes al gasóleo de automoción se limitan los valores de las temperaturas a las que se recoge el 65% (mínimo 250°C), 85% (máximo 350°C) y 95% (máximo 360°C) de destilado. Del estudio de dichos valores recogidos en las tablas del anexo 1, podemos concluir que:
- En ningún caso se sale de los límites marcados para el 65% y 85% de recogido. Pero se aprecia claramente como se sobrepasa el límite marcado para el 95%, prácticamente en todas las muestras, y en general el límite se sobrepasa en mayor medida cuanto mayor es la proporción de agua. Ese límite se sobrepasa entre 3 y 6°C aproximadamente, cantidades no muy significativas teniendo en cuenta que el método utilizado para la medida presenta bastante imprecisión para los valores del principio y final de la destilación. La imprecisión del método al final de la destilación es del orden del valor excedido.
- 10.** Del estudio, llevado a cabo mediante FTIR, de la variación experimentada por el **número de cetano** con el tiempo de almacenamiento y con el porcentaje de agua en mezcla podemos afirmar que:
- ⇒ *El número de cetano tiende a disminuir, ligeramente, conforme aumenta el contenido de agua de las mezclas.*
- ⇒ Tanto para el gasóleo A como para sus mezclas con agua se observa una *tendencia a disminuir el número de cetano con el tiempo de almacenamiento.*

El número de cetano es función de la composición del combustible, depende por tanto de las corrientes utilizadas para su fabricación y del aditivo mejorador de esta propiedad que se le haya incorporado. La disminución del número de cetano pensamos que puede ir ligada con la disminución de la concentración de dicho aditivo.

11. Por medio de un analizador elemental se ha determinado el **contenido de azufre** en las muestras. Del estudio de su variación con el tiempo y con el porcentaje de agua en mezcla concluimos que.

- ⇒ Se aprecia una disminución poco significativa del contenido de azufre conforme aumenta el contenido de agua en las mezclas.
- ⇒ Tanto en el gasóleo como en las mezclas de éste con agua se aprecia una muy ligera disminución del contenido de azufre con el tiempo de almacenamiento.

IV.2. GASÓLEO C Y SUS MEZCLAS CON AGUA.

1. Se ha estudiado la variación experimentada por la **densidad** con el porcentaje de agua en las muestras en sucesivos períodos de tiempo (cada dos meses) hasta alcanzar el tiempo total fijado para el estudio (un año).

⇒ Según los resultados obtenidos podemos concluir que *la densidad de las mezclas es mayor que la densidad del gasóleo C a partir del cual se han realizado las mismas, varía con la cantidad de agua en la mezcla y crece ligeramente a medida que aumenta la proporción de ésta.*

⇒ Se constata que a pesar de producirse un incremento en la densidad de las muestras a estudio, ningún valor sale fuera de los límites establecidos en la legislación vigente para gasóleo C, 900 kg.m^{-3} .

Se ha estudiado además la variación experimentada por la **densidad** con el tiempo de almacenamiento

⇒ Los resultados obtenidos permiten concluir que *la densidad aumenta con el tiempo de almacenamiento en el gasóleo C y en todas las mezclas estudiadas, independientemente del porcentaje de agua presente en las mismas.*

El estudio permite afirmar que *la densidad del gasóleo C aumenta ligeramente conforme aumenta el tiempo de almacenamiento. En las mezclas con un 10, 20, 30, 40 y 50 % de agua, la densidad permanece prácticamente estable durante los primeros seis meses, sufriendo a continuación un ligero aumento en la segunda parte del tiempo total de estudio. En ningún caso los valores obtenidos sobrepasan el límite establecido en la legislación vigente en el momento del muestreo.*

2. Transparencia y brillo según ASTM D 4176.

- ⇒ De la observación de las muestras objeto de estudio a lo largo del periodo de tiempo marcado para el mismo constatamos que **con el paso del tiempo todas las muestras presentan turbidez y opacidad.**
- ⇒ Se observa además que *las muestras formadas por mezcla de gasóleo C con agua en distintas proporciones, con independencia del % de agua, presentan en la interfase agua/gasoil una especie de alga que empieza a observarse claramente a la mitad del tiempo de estudio y que crece con éste.*

3. Color.

El color azul del gasóleo C es una consecuencia del agente colorante fiscal añadido al mismo para poder controlar desde la administración el uso correcto del mismo, por estar sometido a distinto gravamen impositivo que el gasóleo de automoción.

- ⇒ De la simple observación de las muestras tanto de gasóleo C, como de sus mezclas con agua, podemos afirmar que *a lo largo del tiempo se produce un oscurecimiento progresivo de las mismas.*

4. Se ha estudiado la variación experimentada por la **viscosidad cinemática a 40 °C** con el porcentaje de agua contenido en las muestras, y con el tiempo de almacenamiento.

- ⇒ *Se aprecia una tendencia muy ligera al incremento de la viscosidad cinemática con el porcentaje de agua presente en las mezclas a partir del cuarto mes de almacenamiento para todas las proporciones de agua en contacto con el gasóleo C.*
- ⇒ *La viscosidad cinemática a 40°C aumenta ligeramente con el tiempo de almacenamiento para todas las muestras objeto de estudio.*

5. Se ha estudiado la variación experimentada por el **punto de inflamación**, Pensky Martens en vaso cerrado, con el porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento.

- ⇒ Se constata que *el punto de inflamación se ha mantenido en un valor prácticamente constante a lo largo del tiempo establecido para la realización del estudio con independencia del porcentaje de agua en las mezclas.*

6. Se ha estudiado la variación experimentada por el **punto de obstrucción al filtro en frío, POFF**, con el tiempo de almacenamiento y con el porcentaje de agua de las muestras.
 - ⇒ El límite establecido para el POFF del gasóleo C es - 6 °C.
 - ⇒ El valor inicial para gasóleo C ensayado resultó ser de -16°C, *valor que se mantiene durante el tiempo de estudio para el gasóleo C*, con lo que parece que los posibles cambios en el combustible y en los aditivos no le afectan.
 - ⇒ Para las mezclas de gasóleo C con agua se obtienen resultados dispares y aleatorios, incluyendo varios valores en las proximidades del 0 °C, lo que nos lleva a pensar que en estos casos pudiera darse obstrucción del filtro por cristales de hielo antes que de parafina. Es importante resaltar que el POFF puede alterarse cuando el combustible sufre calentamientos y enfriamientos o cuando se producen fenómenos de estratificación en almacenamientos prolongados. Por tanto el no haber eliminado posibles pequeñas gotas de agua libre en el combustible, almacenarlo a T^a variable, y exponerlo a la luz durante los períodos de agitación, podría haber provocado esas variaciones en el POFF.
7. La determinación de la **contaminación total** se llevó a cabo mediante gravimetría. Aunque este parámetro no se encuentra especificado para gasóleo C, se ha llevado a cabo su determinación en las muestras objeto de estudio del mismo modo que para gasóleo A y sus mezclas.
 - ⇒ A partir de los datos obtenidos no podemos hablar de tendencias, ni con respecto al % en agua en mezcla ni con respecto al tiempo de almacenamiento. Es necesario recordar que debido a que estamos con mezclas de gasóleo y agua, no se lleva a cabo la agitación preceptiva previa a la toma de la alícuota a ensayar, con lo que no estamos recogiendo en ningún momento las partículas que se encuentran depositadas en el fondo.
8. Se ha determinado el **contenido de agua (Karl-Fisher)** en las muestras al objeto de estudiar la variación experimentada por este parámetro en función del porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento de las mismas.
 - ⇒ Este parámetro no se encuentra especificado para el gasóleo de calefacción, gasóleo C, sí para el gasóleo de automoción, gasóleo A y para el gasóleo marítimo/pesquero, gasóleo B. La determinación se ha llevado a cabo utilizando como método de ensayo el establecido en la norma EN ISO 12937 fijado como adecuado para la determinación del contenido de agua en el gasóleo de automoción según la legislación al efecto.
 - ⇒ Los datos obtenidos no permiten establecer ninguna relación entre la cantidad de agua contenida en la mezcla y el valor obtenido para el contenido de agua disuelta en las distintas muestras analizadas, sin embargo sí parece evidenciarse un aumento de este parámetro con el tiempo de almacenamiento.

9. Se ha realizado la **destilación (ASTM D-86)** de las muestras de gasóleo C y las mezclas de éste con distintas proporciones de agua en los distintos períodos establecidos. De los resultados obtenidos podemos afirmar que:
- ⇒ Las curvas de destilación realizadas en función del % de agua en mezcla y del tiempo de almacenamiento muestran la poca variabilidad de las respectivas temperaturas de recogido.
 - ⇒ En el apartado de resultados y discusión se hizo un estudio de la variabilidad de las temperaturas a las que se recogen el 10%, 50% y 90% de destilado.
 - ⇒ Para el gasóleo C se establece en la legislación una T^a mínima de 250°C para recoger el 65%, y máxima de 390°C para el 80%. De la observación de las tablas del anexo 1 se puede afirmar que ninguna muestra de las ensayadas se ha salido de estos límites.
10. Se ha estudiado la variación experimentada por el **contenido en azufre** en función del porcentaje de agua de las muestras y el tiempo de almacenamiento de las mismas.
- ⇒ Al estudiar los datos obtenidos observamos que *el contenido de azufre en las muestras se mantiene prácticamente constante conforme aumenta el contenido de agua en las mismas y lo mismo sucede en relación al tiempo de almacenamiento.*

IV.3. CORRELACIONES.

Se ha procedido a estudiar las posibles correlaciones que pudieran presentar algunas de las características a estudio, tanto para las muestras de gasóleo A y sus mezclas con agua como para las de gasóleo C y las suyas.

1. Se ha llevado a cabo el estudio correspondiente a la variación de la densidad frente a la viscosidad, con el tiempo y con el porcentaje de agua, de las distintas muestras de gasóleo A.
- ⇒ Del estudio de las muestras de gasóleo A y sus mezclas con agua con el tiempo de almacenamiento, podemos afirmar que existe una correlación positiva casi lineal entre las variables anteriormente mencionadas para las muestras de gasóleo A y sus mezclas con 10, 20 y 30% de agua (v/v). Esa fortaleza en la correlación es moderada para las mezclas del 40 y 50% en agua.
 - ⇒ Del estudio de las muestras de gasóleo A y sus mezclas con respecto al porcentaje en agua de las mismas, observamos que la correlación entre la densidad y la

viscosidad es débil a los 2 meses. La correlación entre dichas variables es prácticamente lineal a los 4 y 6 meses, y moderada en el resto de los períodos de estudio.

2. Se ha llevado a cabo el estudio correspondiente a la variación, con el tiempo y con el porcentaje de agua de las distintas muestras, del número de cetano frente a la densidad.

⇒ Frente al tiempo de almacenamiento, la correlación que presentan las variables es negativa y moderada. Debemos recordar que sólo hemos estudiado si existía una correlación lineal; que ésta no se presente no quiere decir que no exista otro tipo de correlación (exponencial, polinómica,...).

⇒ Con el porcentaje de agua, la correlación que presentan el número de cetano y la densidad es negativa y moderada, siendo más débil a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento.

3. Se ha llevado a cabo el estudio correspondiente a la variación, con el tiempo y con el porcentaje de agua de las distintas muestras, del número de cetano frente a la temperatura a la que se recoge el 50% del destilado.

⇒ Con el tiempo de almacenamiento se obtienen valores dispares, pero en general se constata que la correlación lineal es positiva y débil.

⇒ Con el porcentaje de agua se obtienen unos resultados similares a los anteriores, salvo que la correlación es negativa.

4. Para gasóleo C y sus mezclas sólo se ha estudiado la posible correlación entre densidad y viscosidad, tanto con el tiempo como con el porcentaje en agua.

⇒ Con el tiempo de almacenamiento se observa una correlación positiva muy fuerte para la muestra de gasóleo C. Fortaleza que desciende con el porcentaje de agua en mezcla hasta alcanzar valores débiles para las mezclas del 40 y 50 % de agua.

⇒ Con el porcentaje de agua se obtienen valores del coeficiente que indican correlación positiva y moderada, sin observarse mucha diferencia para los distintos períodos de estudio.

V. BIBLIOGRAFÍA

Abraham, H., 1945., *Asphalts and Allied Substances.*, New York: Van Nostrand.

ACEA 2000., *ACEA data of the sulphur effect in advanced emission control technologies.*, Bruselas.

Adiwar and Batts B.D., 1995., *The effect of aliphatic olefins on the stability of diesel fuel. En: proceedings of 5Th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel.* Rotterdam, October, 3-7, 1994. Proceedings published by the U.S. Department of Energy, Harry N. Giles, editor. Washington D.C. USA.

Ali, M., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G., Siddiqui, M., 2006., *Deep de sulfurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques.*, *Fuel.*, **85**: 1354- 1363.

Alsema, E., 2001., *Icarus-4. Sector Study for the Refineries. Report no. NWS E 2001 26.*, Utrecht University.

Altgelt, K. H., Boduszynski, M. M., 1992., *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions.*, New York: Marcel Dekker.

Altgelt, K. H., Boduszynski, M. M., 1994., *Compositional Analysis of Heavy Petroleum Fractions.*, New York: Marcel Dekker.

Altgelt, K. H., Gouw, T. H., 1979., *Chromatography in Petroleum Analysis.*, New York: Marcel Dekker.

Andersen, S. I., Birdi, A. S., 1990., *Influence of Temperature and Solvent on the Precipitation of Asphaltenes.*, *Fuel Science and Technology International*, **8**: 593- 615.

Anon, 1983., *Assessment of the energy balances and economic consequences of the reduction and elimination of lead in gasoline.*, La Haye: Groupe de travail ERGA (Evolutions of Regulations, Global Approach). CONCAWE.

ASTM D 86., 2006., *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 93., 2006., *Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 445., 2006., *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity).*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 446., 2006., *Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematics Viscometers.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 613., 2006., *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 976., 2006., *Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 1193., 2006., *Standards Specification for Reagent Water.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 1298., 2006., *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 1500., 2006., *Standard Test Method for ASTM Color Petroleum Products (ASTM Color Scale).*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 1552., 2006., *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method).*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 2500., 2006., *Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 2709., 2006., *Standard Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 4176., 2006., *Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Visual Inspection Procedures).*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 4539., 2006., *Standard Test Method for Filterability of Diesel Fuels by Low-Temperature Flow Test.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 4737., 2006., *Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 4809., 2006., *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method).*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 6304., 2006., *Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM D 6371., 2006., *Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM E 1., 2006., *Standard Specifications for ASTM Thermometers.*, ASTM International: Baltimore.

ASTM E 100., 2006., *Standard Specifications for ASTM Hydrometers.*, ASTM International: Baltimore.

Azev, V.S., Privalenko, A.N., Sharin, E.A., Alartortsev, E.I. 2001., *Low-Temperature properties of mixed diesel fuels.*, *Chemistry and Thecnology of Fuels and Oils.*, **37**, No.2: 103- 106.

Babich, I.V., Moulijn, J.A., 2003., *Science anf technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review.*, *Fuel* **82**: 607- 631.

Bacha, J., Freel, J., Gibbs, A., Gibbs, L., Hemighaus, G., Hoekman, K., Horn, J., Gibbs, A., Ingham, M., Jossens, L., Kohler, D., Lesnini, D.,

- McGeehan, J., Nikanjam, M., Olsen, E., Organ, R., Scott, B., Sztenderowicz, M., Tiedemann, A., Walker, C., Lind, J., Jones, J., Scott, D., Mills, J., 2007., *Diesel Fuels Technical Review.*, San Ramon, CA: Chevron Corporation. Chevron Products Company.
- Bacon., Hamor., 1916., *American Petroleum Institute, Vol I.*, New York: McGraw – Hill Book Company, Inc.
- Baker, E. W., 1969., *Organic Geochemistry.*, G. Eglinton and M. T. J. Murphy (Editors)., New York: Springer-Verlag.
- Baker, E. W., Palmer, S. E., 1978., In: *The Porphyrins Volume I. Structure and Synthesis. Part A*, D. Dolphin (Editor)., New York: Academic Press.
- Baker, E. W., Louda, J. W., 1986., *Biological Markers in the Sedimentary Record.*, R. B. Johns (Editor)., Amsterdam: Elsevier.
- Batts, B.D., Fathoni, A.Z., 1991., *A Literature Review on Fuel Stability Studies with Particular Emphasis on Diesel Oil.*, Energy&Fuels., 5: 2-21.
- Beaver, B.; Hazlett, R.N.; Cooney, J.V.; Watkins, J.M. 1988. *New look at the mechanics of oxidative sediment formation in fuels.* Fuel Science and Technology International. 6 (2), 131-150.
- Beaver, B., Gilmore, C., Veloski, G., Sharief, V., 1991., *Role of Indoles in the Oxidative Degradation of Unstable Diesel Fuels. The ferric and Cupric Ion Catalyzed Oxidation of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole as a Model Compound Study.*, Energy&Fuels., 5: 274-280.
- Bell, H.S., 1945., *American Petroleum Refining.*, New York :Van Nostrand.
- Bergeron, I., Charland, J-P., Ternan, M., 1999., *Color degradation of Hydrocracked Diesel Fuel.*, Energy&Fuels., 13: 686- 693.
- Bermejo, P., Bermejo F., Bermejo A., 1998., *Los cálculos numéricos en la química analítica.* 6ª ed. Tórculo, Santiago.

Berthelot,., 1866., Compt. Rend., **62: 949.**

Bestougeff, M., 1967., In: *Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry.,* B. Nagy y U. Colombo (Ed), Ch. 3., Amsterdam: Elsevier.

Bhan, O. K., Green, J. B., Brinkman, D. W., Carley, B., 1988., *Causes of Color Change and Sediment Formation in Navy Distillate Fuels.,* In: Proceedings of the 6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels., Vancouver.

Billon, A., Bousquet, J., Rossarie, J., 1988., *HYVAHL® F and T processes for high conversion and deep refining of residuos.,* National Petroleum refiners Association (NPRA) paper n. AM-88-62., Annual meeting., San Antonio, TX.

Blumberg, K. O., Walsh, M. P., Pera, C., 2003., *Low-Sufur Gasoine and Diesel: The Key to Lowe Vehicle Emissions.,* En: *The International Council on Clean Transportation.*

Bondar, E., Koel, M., Liiv, M., 1998., *A comparative study of the composition of biomarkers in SFE and solvent extracts of oil shales.,* Fuel., **77 (3):** 215- 218.

Bonnet, R., 1978., In: *The Porphyrins., Vol. I. Structure and Synthesis. Part A.,* D. Dolphin (Editor)., New York: Academic Press.

Bosecker, K., 1997., *MICROBIAL DETERIORATION OF HYDROCARBON.,* In: Proceedings of the 6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels., Vancouver.

Branthaver, J. F., 1990., In: *Fuel Science and Technology Handbook.,* J. G. Speighth (Editor)., New York: Marcel Dekker.

Brazelton, W.J., Svhenk, : O., Kelley, D. S., Baros, J. A., 2006., *Methane- and Sulfur- Metabolizing Microbial Communities Dominate the Lost City Hydrothermal Field Ecosystem.,* Applied and Environmental Microbiology., **72:** 6257- 6270.

- Brooks, J. and Welte, D.H., 1984.,** *Advances in Petroleum Geochemistry.* Academic Press, New York.
- Broomley, B. W., Larter, S. R., 1986.,** *Biogenic origin of petroleum.,* Chem. Eng. News., August 25, **3:** 43. (In: Hunt, 1979)
- Brown, G. I., Chandler, J. E., 1993.,** *Evaluation of Faster LTFT and SFPP for Protection of Low Temperature Operability in North American HD Diesel Trucks.,* SAE-932769.
- Bruno T.J., 2006.,** *Improvements in the Measurement of Distillation curves. 1. A composition- Explicit Approach.,* Industrial and Engineering Chemistry Research., **45:** 4371- 4380.
- Cai, H., Xie, S., 2007.,** *Estimation of vehicular emission inventories in China from 1980 to 2005.,* Atmos Environ., **41** (39): 8963- 8979.
- Canales, C., 2004.** *Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector refino de petróleo.* Madrid: Centro de publicaciones del Ministerio del Medio Ambiente.
- Carreras, R., Comas, A., Calvo, A., 1993.,** *Motores de combustión interna. Fundamentos.* Ed. U.P.C., Terrasa.
- Caswell, K. A., Glass, T. E., Swann, M., Dorn, H. C., 1989.,** *Rapid prediction of various physical properties for middle distillate fuels utilizing directly coupled liquid chromatography/H nuclear magnetic resonance.,* Anal. Chem., **61:** 206- 211.
- Cavanaugh, T.A., Blaser, D.E., Busch, R.A., 1978.,** *Fluid coking/ flexi-coking, a flexible process for upgrading heavy crudes.,* Japanese Petroleum Institute (JPI) Conference, Tokyo.
- Chesneau, H. L., Dorris, M. M., 1988.,** *Fuel System Contaminants: An Introduction.,* In: *DISTILLATE FUEL. Contamination, Storage and Handling.,* Chesneau y Dorris (editors), *ASTM STP 1005.,* Philadelphia: ASTM.

- Christian, J. G., Chiantella, A.J., Johnson, J. E., Carhart, H. W., 1958.,** *The Glass Effect in Distillate Fuel Stability.*, Industrial and Engineering Chemistry., **50** (8): 1153- 1156.
- Clark, G. H., 1988.,** *Industrial and marina fuels.*, London: Butterworths.
- Coley, T. R., 1989.,** *Diesel fuel additives influencing flow and storage properties.* In: *Gasoline and diesel fuel additives.*, (Owen, K. Ed). John Wiley.
- Collier, M.A., 1988.** *Flashpoint: It's a factor for your everyday safety.* Analytical Chemistry., **60** (11): 1193-1202.
- Collins, J. M., Unzelman, G. H., 1982.,** *Better cetane prediction equations developed.*, Oil&Gas Journal., **7**: 148- 160.
- Convers, A., Valais, M., 1992.,** *World refining trends and prospects.*, Dehra Dun: Publications of Indian Institute of Petroleum.
- Corbett, L.W. and Petrosi, V., 1978.** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **17** : 342
- Couthino, J.A.P., Mirante, F., Ribeiro, J.C., Sansot, J.M., Daridon, J.L., 2002.,** *Cloud and pour points in fuel blends.*, Fuel., **81** (7): 963- 967
- CORRECCIÓN de errores del RD 1700/ 2003.**, BOE núm 188, 24 agosto 2004, pp: 28294.
- Cox, 1946.,** Bull. Am.Assoc. Petro. Geologists., **30**: 645.
- Crouch, F. W., Sommer, C. S., Galobardes, J. F., Kraus, S., Schmauch, E. M., Galobardes, M., Fatmi, A., Pearsall, K., Rogers, L. B., 1983.,** Separation Sci. Technol., **18**: 603.
- Curiale, J. A., Frolov, E. B., 1998.,** *Occurrence and origin of olefins in crude oils. A critical review.*, Org. Geochem., **29** , N°. 1-3: 397-408.

- Damin, B., Faure, A., Denis, J., Sillion, B., Caludy, P., Letoffé, J. M., 1986.,** *New addtives for diesel fuels : cloud point depressents.*, SAE paper n.86- 1527., *International fuels and lubricants meeting and exposition.* Philadelphia, PA.
- Danilov, A.M., 2001.,** *FUEL ADDITIVES: EVOLUTION AND USE IN 1996-2000.*, Chemistry and Thecnology and Oils, **37** (6): 444- 455.
- David, P., Brown, G. I., Lehman, E. W., 1993.,** *SFPP- A new laboratory test for assessment of low temperature operability of modern diesel fuels.*, *CEC 4th International Symposium.*, Birmingham.
- De La Paz, C., Rodríguez, J. E., Valentín, C. P., Ramos, E. R., 2007.,** *Predicting the specific Gravity and the Cetane Number of Diesel Fuel.*, *Petroleum Science and Technology.*, **25**: 1225- 1234.
- Decisión 2001/574/CE de la Comisión, 13.07.2001.,** *por la que se establece un marcador fiscal común para los gasóleos y el queroseno.*
- Demirbas, A., 2008.,** *Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels.*, *Fuel.*, **87**: 1743- 1748.
- Derst, P., 1994.** *Mechanism for ageing of Middle Distillates manufactured from crude oils.* In proceedings of 5Th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel. Rotterdam, October, 3-7, 1994. Proceedings published by the U.S. Department of Energy, Harry N. Giles, editor. Washington D.C. USA
- Devos, A., Heinrich, G., Truffinet, P., Villette, F., 1990.,** *La longue route vers la conversion profonde.*, *Pétrole et Thecniques.*, **n. 395** : 27.
- Directiva 2003/17/CE, de 3.03.2003,** *por la que se modifica la Directiva 98/70/CE relativa a la calidad de la gasolina y gasóleo.*
- Directiva 98//07/CE de 28.12.1998.,** *establece las especificaciones medioambientales de los combustibles comercializados,* pp: 58.

Directiva 9995/60/CE del Consejo, 27.11.1995., *relativa al mercado fiscal del gasóleo y del queroseno.*

Dobbins, R. A., Fletcher, R. A., Benner Jr, B. A., Hoefft, S., 2006., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions.,* Combustion and Flame., **144:** 773- 781.

Doyle, A., Tristão, M.L.B., Felcman, J., 2006., *Study of fuel insolubles: Formation conditions and characterization of copper compounds.,* Fuel, **85** (14-15): 2195-2201.

Dunning, H. N., Moore, J. W., Bieber, H., Williams, R. B., 1960., J. Chem. Eng. Data., **5:** 547.

Durand, B., 1980., *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks.,* Paris: Editions Technip.

Eglinton, G. and Murphy, B., 1969., *Organic Geochemistry: Methods and Results.* Springer-Verlag, New York.

Engler, 1909., *Das Erdöl., Vol I.,* Leipzig: S. Hirzel Verlag. (In: Gruse y Stevens, 1964).

EPA., 2000., *Technical support document: control of emissions of hazardous air pollutants from motor vehicles and motor vehicle fuels.,* Washington: US Environmental Protection Agency.

EPA., 2000., *Regulatory impact analysis: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements.,* Washington: US Environmental Protection Agency.

Erdman, J. G., Harju, P. H., 1963., J. Chem. Eng. Data., **8:** 252.

Érij, V.N., Rásina, M. G., Rudin, M.G., 1985., *Química y tecnología del petróleo y del gas.,* Moscú: Editorial MIR.

- Espitalie, J., Laporte, J. L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977.,** *Methode rapide de caracterisation des roches meres de leur potential petrolier et leur degré d'evolution.,* Revue du l'Institut Francis du Pétrole., **32:** 23- 42.
- Falk, J. E., 1964.,** *Porphyryns and Metalloporphyryns.,* New York: Elsevier.
- Feugier, A., Martin, G., 1985.,** *Influence de la nature des fuels lourds sur la qualité de leur combustion.,* Rev. Inst. Franc. du Pétrole., **40 :** 787.
- Filby, R. H., Van Berkel, G. J., 1987.,** *Metal Complexes in Fósil Fuels.,* R. H. Filby and J. F. Branthaver (Editors)., Symposium Series No. 344., Am. Chem. Soc. Washington, DC.:2.
- Fish, R. H., Konlenic, J. J., Wines, B. K., 1984.,** *Anal. Chem.,* **56:** 2452.
- Flint, 1947.,** *Glacial Geology and the Pleistocen Epoch.,* New York: Jhon Wiley & Sons, Inc.
- Forbes, R. J., 1936.,** *Bitumen and Petroleum in the Antiquity.,* Leiden: E.J.Brill., N.V.
- Forbes, R. J., 1958.,** *A History of Thecnology.,* Oxford: Oxford University Pres..
- Forbes, R. J., 1958a.,** *A History of Technology.,* Oxford: Oxford University Press.
- Forbes, R. J., 1958b.,** *Studies in Early Petroleum Chemistry.,* Leiden: E. J. Brill.
- Forbes, R. J., 1959.,** *More Studies in Early Petroleum Chemistry.,* Leiden: E. J. Brill. N.V.
- Franceskin, P. J., González-Jimenez, M. G., Da Rosa, F., Adams, O., Katan, L., 1986.,** *Hyperfine Interactions.,* **28:** 825.
- Frankenfeld, J.W., Taylor, W. F.; 1980.,** *Deposit formation from deoxygenated hydrocarbons. 4. Studies in pure compound systems.,* Ind. Eng. Chem. Pro. Res. And Dev., **19** (1), 65-70.

- Frankenfeld, J.W., Taylor, W. F.; 1981.** *Fundamental Synthetic Fuel Stability Study*; U.S. Department of Energy Report No DOE/BC/ 10045-12
- Gamas, E. D., Fuentes, G. A., Schifter, I.,** *Estudios de la influencia del azufre sobre la actividad de convertidores de tres vías.*, México: Gerencia de transformación de energéticos, SPA, Instituto Mexicano del Petróleo.
- Gaylarde, C. C., Bento, F. M., Kelley, J., 1999.,** *Microbial Contamination of Stored Hydrocarbon Fuels and its Control.*, Revista de Microbiología., **30**: 01- 10.
- Gilbert, C. L., 1963.,** En: *Moderna Tecnología del Petróleo.* Parte II., Editor: E.B. Evans., Barcelona: Editorial Reverté, S.A.
- Girdler, R. B., 1965.,** *Constitution of Asphaltenes and Related Studies.*, Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. ,**34**: 45.
- Glavincevski, B., Gulder, O. L., Gardner, L., 1984.,** *Cetane number estimation of diesel fuels from carbon type structural composition.*, SAE paper n. 84-1431., International fuels and lubricants meeting. Baltimore, MD.
- Glebvoskaya, F. A., Volkenshtein., M. V., 1948.,** J. Gen. Chem., USSR., **18**: 1440.
- Gold, T., 1992.,** *The deep, hot biosphere.*, Proc. Natl. Sci. USA. Vol. **89**, pp 6045-6049.
- Goulon, J., Retournard, A., Frient, P., Goulon-Ginet, C., Berthe, C. K., Muller, J. R., Poncet, J. L., Guillard, R., Escalier, J. C., Neff, B., 1984.,** J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1095.
- Gray, M. R., 1994.,** *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils.*, New York: Marcel Dekker.
- Green, J. B., Stirling, K. Q., Ripley, D. L., Vanderveen, J., 1997.,** *THE EFFECTS OF MODERATE TO SEVERE HYDROTRATING ON DIESEL FUEL PROPERTIES AND PERFORMANCE.*, 6TH international conference on Stability and Handling

of Liquid Fuels., Vancouver (Canada). Editor Harry N. Giles, **Vol. 1:** 629-648.

Grishina, I. N., Kolesnikov, I. M., Bashkatova, S. T., Marvan, A., 2007., *Kinetics of Gun Deposition during Storage of Diesel Fuel.*, Petroleum Chemistry., **47** (2): 131- 133.

Gruse, W.A., Stevens, D.R., 1964., *Tecnología Química del Petróleo.*, Barcelona: Ediciones Omega, S.A.

Guibet, J-C., 2004., *Características de los productos petrolíferos utilizados con fines energéticos (carburantes y combustibles).*, En: *El Refino del Petróleo. Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación.* **Wauquier, J. P., 2004.,** Madrid: Díaz de Santos.

Guibet, J-C., Martin, B., 1987., *Carburants et moteurs.*, Paris : Éditions Technip.

Halsall, R.; 1986.; *In Proceedings of the 2nd Internacional Conference on long term Storage Stabilities of liquids fuels;* Stavinoha, L.L., Ed.

Halsall, R., 1988., *Effects on an Unstable Diesel fuel on Injector Coking and Vehicle Performance.*, In: *DISTILLATE FUEL. Contamination, Storage and Handling.*, Chesneau y Dorris (editors)., *ASTM STP 1005.*, Philadelphia: ASTM.

Hamon, D., Damin, B., 1993., *New diesel low temperature operability. AGELFI filtration test. CEC 4th International Symposium.*, Birmingham.

Hara, T.; Jones, L.; Li, N.C.; Tewari, K.C.; 1981. *Ageing of SRG liquids*, Fuel, **60**, 1143-1148.

Hardy, D.R.; and Wechter, M.A.; 1990. *Insoluble sediment formation in middle distillate diesel fuel: further evidence concerning the role of in situ fuel acidity.* Fuel, **69** (6), 720-724.

- Hashimoto, K., Ikeda, M., Arai, M., Tamura, M., 1996., *Cetane Number Improvement of Diesel Fuel by Autooxidation.*, Energy&Fuels., **10** (6): 1147-1149.
- Hauser, a., Dashti, H., Khan, Z. H., 1999., *Identification of biomarker compounds in selected Kuwait crude oils.*, Fuel., **78** (12): 1483- 1488.
- Hazlett, R.N., Schreifels, J.A., Stalick, W.M., Morris, R.E., Mushrush, G.W., 1991., *Distillate Fuel Insolubles: Formation Conditions and Characterization.*, Energy&Fuels., **5**: 269-273.
- Heinrich,G., In: Wauquier J.P., *El Refino del Petróleo* . 2004. Instituto Francés del Petróleo. Madrid: Díaz de Santos., Cap. 10.
- Heinrich, G., Bonnifay, R., Mauleon, J. L., Demar, M., Silverman, M. A., 1993., *Advances in FCC desing, Parts I and II.*, Amsterdam: Refining process services Seminar.
- Hill, E. C., 1984., *Petroleum Microbiology.*, New York: MacMillan Publishing Company.
- Hill, E.C. and Hill, G.C., 1993, *Microbiological problems in distillate fuels.* Trans. Inst. Marine Eng., **104**, 119-130.
- Hoiberg, A.J., 1964., *Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches.*, New York: John Wiley and Sons.
- Hodgson, G. W., Baker, B. L., Peake, E., 1967., *Fundamentals Aspects of Petroleum Geochemistry.*, B. Nagy and U. Columbo (Editors)., Ch 5., Amsterdam: Elsevier.
- Hoyt, J. L., 1969., *An automated coulometric titrator and its application to the determination of water.*, Analytica Chimica Acta., **44** (2): 369- 375.
- Hunt., et al., 1954., Bull. Am. Assoc. Petro. Geologists., **38**: 1671. En: Gruse y Stevens, 1964.

- Hunt, J. M., 1979.,** *Petroleum geochemistry and geology., 1st ed.* San Francisco: Freeman.
- Hunt, J. M., 1979.,** *Petroleum geochemistry and geology., 2nd edition.,* . New York:W. H. Freeman and Company.
- Hydrocarbon Processing (HCP)., 1998.,** *Refining processes 1998 and HP innovations.,* Hydrocarbon Processing., **Nov 1998:** 53- 120.
- ISE- Instituto Superior de la Energía., Repsol YPF., 2003.,** Jornadas Los Combustibles y Carburantes del Siglo XXI. Los Combustibles y sus Retos de Futuro., Ferrol., 2003.
- ISO 649-1., 1981.,** *Laboratory glassware- Density hydrometers for general purpose.- Part 1: Specification.,* Génève: ISO.
- ISO 204: 1996.,** *Petroleum products -- Determination of colour (ASTM scale),* Génève: ISO.
- ISO 8217:2005** *Specifies the requirements for petroleum fuels for use in marine diesel engines and boilers, prior to appropriate treatment before use.* Génève: ISO.
- ISO 12937: 2000.,** *Petroleum products -- Determination of water -- Coulometric Karl Fischer titration method.,* Génève: ISO.
- James, P., Thorpe, N., 1964.,** *Ancient Inventions.,* New York: Ballantine Book.
- Javes, A. R., 1963.,** *Los ensayos y su significado., In: Moderna Tecnología del Petróleo.,* Barcelona: Editorial Reverté, S.A.
- Jones, L., Li, N.C., 1983,** *Ageing of SRC-II middle distillate from Illinois N° 6 Coal: 1. In presence of copper and oxygen,* Fuel, **62(10),** 1156-1160

Kapur, G. S., Singh, A. P., Sarpal, A. S., 2000., *Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by H NMR spectroscopy. Part I,* *Fuel.*, **70 (9):** 1023- 1029.

Katsunori Motohashi, Kingo Nakazono, and Masami Oki, 1995., *Storage satability of Light cycle oil: studies for the root substance of insoluble sediment formation.* . En proceedings of 5Th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel. Rotterdam, October, 3-7, 1994. Proceedings published by the U.S. Department of Energy, Harry N. Giles, editor. Washington D.C. USA.

Katzer, J., Ramage, M., Sapre, A., 2000., *Petroleum refining: poised for profound changes.,* *Chemical Engineering Progress.,* **7:** 41- 51.

Keating, E. L., 1993., *APPLIED COMBUSTION.,* New York: Marcel Dekker, Inc.

Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., Früh-Green, G. L., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Olson, E. J., Schrenk, M. O., Roe, K. K., Lebon, G. T.,

Rivizzigno, P., & AT3-60 Shipboard Party., 2001., *An off-axis hydrotyhermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N.,* *NATURE* **412: 145- 149.**

Kidwell., Hunt., 1958., *Habitat of Oil.,* *Word Oil.,* **14 (1):** 79.

Kidwell., Hunt., 1958., *Habitat of Oil., Symposium, WEEKS (ed.),* Tulsa: Asociación Americana de Geólogos del Petróleo.

Kidwell, Hunt., 1958., *Habitat of Oil.,* *World Oil.,* **14 (1):** 79.

Korres, D. M., Anastopoulos,G., Lois, E., Alexandridis, A., Sarimveis, H., Bafas, G., 2002., *A neural approach to the prediction of diesel fuel lubricity.,* *Fuel.,* **81:** 1243- 1250.

Kotov, S.V., Yanisenko, V.A., Kankaeva, I.N., Livanova, S.V., Solntsev, G.P., Novikopva, O.A., 2003., *Pour depressants for Middle –distillate fuels. A*

Ccomparative Analysis of Effectiveness., Chemistry and Thecnology of fuels and oils., **39** (3). 113-116.

Kudryavtsev., N. A., 1951. *Against the organic hypotesis of oil origin.*, Oil Economy Jour. [Neftyanoe khoziaystvo], **no. 9**: 17- 29.

Kudryavtsev., N. A., 1959., *Geological proof of the deep origin of Petroleum.*, trudy Vsesoyuz. Neftyan. Nauch. Issledovatel Geloogoraz Vedoch. Inst., **132**: 242-262.

Ladommatos, N., Goacher, J., 1995., *Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties.*, Fuel., **74**: 1083- 1093.

Lapuerta, M.; Armas, O., Ballesteros, R.; Carmona, M.; 2000. *Fuel formulation effect on passenger car diesel engine particulate emissions and composition*, SAE paper, 200-01-1850

Laredo, G. C., Saint-Martin, R., Martínez, M. C., Castillo, J., Cano, J. L., 2004., *High quality diesel by hydrotreating of atmospheric gas oi/light cycle oil blends.*, Fuel., **83**: 1381- 1389.

Lefevre, G., 1978., *Chimie des hydrocarbures.*, Paris: Éditions Technip.

Létoffé, J. M., Caudy, P., Vassilakis, D., Damin, B., 1995., *Antagonism between cloud point and cold filter plugging depressants ina diesel fuel.*, Fuel, **74** (12) : 1830- 1833.

Li, N. C.; Chang, H.; Wang, S. M.; Huang, P. J.; Tzou, J. R.; 1988. *In Proceedings of the 3rd International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*; Hiley, R.W.; pp 596-608.

Likhterova, N. M., 2004., *Trends in Development of Exhaustive Refining of Crude Oils in Russia.*, Chemistry and Technology of Fuels and Oils., **40** (3): 121-127.

- Linisinger, T., Koomen, G., Emteborg, H., Roebben, G., Kramer, G., Lamberty, A., 2004.,** *Validation of the European Union's Reference Method for the Determination of Solvent Yellow 124 in Gas Oil and Kerosene.,* Energy&Fuels., **18:** 1851- 1854.
- Link, D. D., Baltrus, J. P., 2007.,** *Isolation and Identification of Nitrogen Species in Jet Fuel and Diesel Fuel.,* Energy&Fuel., **21:** 1575- 1581.
- Liu, D., Gui, J., Zhang, X., Sun, Z., 2008.,** *Deep Desulfuration of Diesel Fuel by Extraction with Task-Specific Ionic Liquids.,* Petroleum Science and Technology., **26:** 973- 982.
- Liu, H., He, K., He, D., Fu, L., Zhou, Y., Walsh, M. P., Blumberg, K. O., 2008.,** *Analysis of the impacts of fuel sulfur on vehicle in China.,* Fuel., **87:** 3147- 3154.
- Loeffler, M. C., Li, N. C., 1985.,** *Role of nitrogen and sulphur containing compounds in the ageing of liquid fuels.,* Fuel., **64:** 1047- 1053.
- MacLean, M., Lave, L. B.; 2003.** *Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies.,* Progress in Energy and Combustion Science.; **29:** 1-69
- McDonald, J. D., Eide, I., Deagrave, J. C., Zielinska, B., Whitney, K., Lawson, D. R., Mauderly, J. L., 2004.,** *Relationship between Composition and Toxicity of Motor Vehicle Emission Samples.,* Environmental Health Perspectives., **112** (15): 1527- 1538.
- Maier, C., E., Bigeard, P. H., Billon, A., Dufresne, P., 1988.,** *Boost middle distillate yield and quality with a new generation of hydrocracking catalyst.,* NPRA paper no AM-88-76, Annual meeting, San Antonio, TX.
- Marie, E., Chevalier, Y., Brunel, S., Eydoux, F., Germanaud, L., Flores, F., 2004.,** *Settling of paraffin crystal in cooled middle distillate fuels.,* Journal of Colloid and Interface Science., **269:** 117- 125

- Marvan, A., Kolesnikov, I. M., 2007.,** *MECHANISMS OF THE CHANGE IN THE PROPERTIES OF DIESEL FUELS DURING STORAGE.*, Chemistry and Technology of Fuels and Oils., **43 (5):** 382- 385.
- Maxwell, J. B., 1962.,** *DATA BOOK ON HYDROCARBONS. APPLICATION TO PROCESS ENGINEERING.*, Princeton: D.Van Nostrand Company, Inc.
- Menzel, D.W., 1974.,** *The Sea Marine Chemsitry.*, (D.Golberg, ed)., Vol.5., New York: John Wiley & Sons.
- Mitchell, D. L., Speight, J. G., 1973.,** *Desolubility of Asphaltenes in Hydrocarbon Solvents.*, Fuel, **52:** 149- 152.
- Morris, R.E.; Mushrush, G.W; 1991.,** *Fuel Instability Model Studies: The Liquid-Phase Cooxidation of Thiols and Indene by Oxygen.* Energy& Fuels, **5,** 744-748.
- Motohashi, K.; Nakazono K.; Oki, M.; 1994.** *Storage stability of Light Cycle Oil: Studies for the root substance of insoluble sediment formation.* En proceedings of 5Th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel. Rotterdam, October, 3-7, 1994. Proceedings published by the U.S. Department of Energy, Harry N. Giles, editor. Washington D.C. USA.
- Muoni, R. T., Jarviste, R. T., Soone, J. H., Riisalu, H. J., 2007.,** *Change in the Properties of Diesel Fuel during Its Storage.*, Solid Fuel Chemistry., **41 (3):** 188- 192.
- Mushrush, G.W.; Hazlett, R.N.; Pellenbarg, R.E.; Hardy, D.R.; 1991.** *Role of Sulfur Compounds in Fuel Stability: A Model Study of the Formation of Sulfonic Acids from Hexyl Sulfide and Hexyl Disulfide.* Energy& Fuels, **5,** 258-262.
- Mushrush, G.W.; Erna, J.B.; Slone, E.; Hardy, D.; 1996.** *Reaction of organosulfur compounds with Naturally Ocurring Peroxides in Jet Fuel.* Energy& Fuels, **10,** 504-508

Nakamura, D., 2003., *Refining capacity creeps higher in 2003.,* Oil and Gas Journal., **212:** 64- 69.

North, F. K., 1985., *Petroleum geology.,* Boston: Allen & Unwin.

Oltirev, A. G., Samsonov, V. V., Vlasov, V. G., Shuraeva, S. V., 2004., *HYDRODESULFURIZATION OF STRIGHT-RUN AND SECONDARY DIESEL FUELS.,* Chemistry and Technology of Fuels and Oils., **40 (6):** 412- 414.

Oden PRE/1724/2002, de 5 de julio, *por la que se aprueban los trazadores y marcadores que deben incorporarse a determinados hidrocarburos para la aplicación de los tipos reducidos establecidos en la Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales.* BOE núm 164, 10 julio 2002, pp: 25973-74.

Orden PRE/3493/2004, de 22 de octubre, *por la que se modifica la Orden PRE/1724/2002. por la que se aprueban los trazadores y arcadores que deben incorporarse a determinados hidrocarburos para la aplicación de los tipos reducidos establecidos en la Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales.,* BOE. Núm. 261, 29 octubre 2004, pp: 35798- 99.

Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1984., *The microbial origin of fossil fuels.,* Science, **251:** 44- 51.

Owen, K., Coley, T., 1995., *Automotive Fuels Reference Book. 2nd edition.* EE.UU: SAE, PA.

Pande, S. G., Hardy, D. R., 1989., *Cetane number predictions of a trial index based on compositional analysis.,* Energy&Fuels., **3:** 308- 312.

Pande, S. G., Hardy, D. R., 1990., *A practicar evaluation of published cetane indices.,* Fuel., **69:**

Pardede, R.; and Batts B.D.; 1997. *The acid catalysed formation of existent soluble gums and particulate matter in diesel fuels.* En: Proceedings of 6th International Conference on Stability and Handling of Liquids

Fuels.Vancouver (Canadá), October 13-17, 1997. U.S Department of Energy, Harry N. Giles, editor. Washington D.C. USA

Passman, F.J., McFarland, B. L., Hillyer, M. J., 1997., En: Proceedings of 6th International Conference on Stability and Handling of Liquids Fuels.Vancouver (Canadá), October 13-17, 1997. U.S Department of Energy, Harry N. Giles, editor. Washington D.C. USA

Peckham, 1880., *Technology and Uses of Petroleum.*, U.S.Census. (In: Gruse y Stevens, 1964).

Peterson, E. e., Bell, A. T., Editors)., 1987., *Catalyst Deactivation.*, New York: Marcel Dekker.

Pita, S., 1996., *Correlación frente a causalidad.* JANO, (1174): 59-60.

Pope, J. G. C., 1973., In: *Modern Petroleum Technology.*, G. D. Hobson and W. Pohl (Editors). Barking Essex: Applied Science Publishers.

Premovic, P. I., Tonsa, I. R., Dordevic, D. M., Premovic, M. P., 2000., *Incorporation of vanadyl porphyrins into kerogen structures during catagenesis.*, Fuel, **79**: 1089- 1094.

Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, J.S., Früh-Green, G. L., Olson, E.J., Lupton, J.E., Sylva, S.P., Kelley, D.S., 2008., *Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field.*, Science., **319**: 604- 607.

Quirke, J. M. E., 1987., *Metal Complexes in Fossil Fuels.*, R. H. Filby and J. F. Branthaver (Editors)., Symposium Series No 344., Am. ChemM.Soc., Washington, DC: 74.

R.D. 1700/ 2003., *por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes.*, BOE. Núm 207, 24 diciembre 2003., pp: 45961-71.

- R.D. 61/ 2006.**, *por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes.*, BOE. Núm 41, 17 febrero 2006., pp: 6342-57.
- Redwood, 1922.**, *Petroleum, 4º ed.*, Londres: Charles Griffin & Co., Ltd.
- Requejo, A. G., Quinn, J. G., 1983.**, *Formation of n-alkenes during anaerobic decomposition of a marine algae amt.*, Nature: **305**: 520- 523.
- Reynolds, J. G., 1998.**, *In: Petroleum Chemistry and Refining., Chapter 3., J. G. Speigth (Editor).*, Washington: Taylor & Francis Publishers.
- Reynolds, J. G., Biggs, W. E., Bezman, S. A., 1987.**, *Metal Complexes in Fossil Fuels.*, R. H. Filby and J. F. Branthaver (Editors)., Symposium Series No 344., Am. Chem. Soc, Washington, DC.: 205.
- Ribeiro, N.M., Pinto, A.C., Quintella, C.M., da Rocha, G.O., Teixeira, L.S.G., Guarieiro, L.L.N., Rangel, M.C., Veloso, M.C.C., Rezende, M.J.C., Serpa, R., Oliveira, A.N., Torres, E.A., Andrade, J.B., 2007.**, *The Role of Additives for Diesel and Diesel Blending (Ethanol or Biodiesel)Fuels: A Review.*, Energy & Fuels, **21**: 2433-2445.
- Robbins, W. K., 2000.**, Preprints Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc., **45** (1): 68
- Rostler, F. S., 1965.**, *In: Bituminous Materials: Asphalt, Tras and Pinches.*, A. Hoiberg (Ed.)., Vol II. Part. 1., New York: Interscience.
- Royal Dutch / Shell Group of Companies., 1983.**, *THE PETROLEUM HANDBOOK.*, Amsterdam: Elsevier.
- Sakarnen, K.V. and Ludwig, C.H., 1971.**, *Lignins: Ocurrance, Formation, Structure and Reactions.* John Wiley& Sons. N.Y.
- Schrepfer, M.W.; Arnold, R.J.; Stansky, C.A. (1984).**, *Distillate stability ensured by testing, treatment*, Oil and Gas J., (**16**), 79-84.

- Sharma, Y. S., Singh, I.D., Bhatt, K.p., Agrawal, K.M., 1997;** *Studies on gum formation tendencies of middle distillate diesel fuels.* En: Proceedings of 6th International Conference on Stability and Handling of Liquids Fuels. Vancouver (Canadá), October 13-17, 1997. U.S Department of Energy, Harry N. Giles, editor. Washington D.C. USA
- Shell International Petroleum Company Limited., 1983,** *Petróleo.,* Balding+Mansell Limited Wisbech, Cambridgeshire. 40 pp.
- Smirnova, L. A., Bashkatova, S. T., Vinokurov, V. A., Shapkina, L. N., Bezgina, A. M., 2003.,** *EFFECT OF POUR DEPRESSANTS ON THE OPTICAL AND LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FUELS.,* Chemistry and Technology of Fuels and Oils., **39** (1-2): 64- 66.
- Smith, K. M., 1975.,** *Porphyrins and Metalloporphyrins.,* New York: Elsevier.
- Sorokin, J. I., 1971.,** Rev. Geosci. Hydrobiol., **56:** 1. (In: Speight, 1980).
- Speight, J.G., 1980.,** *The Chemistry and Technology of Petroleum.,* New York: Marcel Dekker.
- Speight, J.G., 1981.,** *The Desulfuration of heavy Oils and Residua.,* New York: Marcel Dekker.
- Speight, J. G., 1984.,** *Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks.,* Fuel, **63** (5): 616- 620.
- Speight, J. G., 1987.,** Preprints. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc., **32** (2): 413.
- Speight, J. G., 1990.,** *Fuel Science and Technology Handbook.,* New York: Marcel Dekker.
- Speight, J. G., 1991.,** *The Chemistry and Technology of Petroleum.,* 2^o edition., New York: Marcel Dekker, Inc.

- Speight, J. G., 1994.,** *In: Asphaltiness and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science, 40., T. F. Yen and G. V. Chilingarian (Eds), Ch.2.,* Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Speight, J.G., 1994.,** *The Chemistry and Technology of Coal., 2nd edition.* New York: Marcek Dekker Inc.
- Speight, J. G., 1998.,** *Petroleum Chemistry and Refining.,* Washington: Taylor & Francis.
- Speight, J. G., 1999.,** *The Chemistry and Technology of Petroleum. 3rd ed. Marcel Dekker, N.Y.*
- Speight, J. G., 2001.,** *Handbook of Pêtroleum Analysis.,* New York: Wiley-Interscience.
- Speight, J.G., Long, R. B., Trowbridge, T. D., 1984.,** *Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues.,* Amsterdam: (S. Kaliaguine and A. Mahay, eds). Elsevier.tz,
- Stuart, R. A. 1995.;** Microbial Attack on ships and their equipment. *Lloyd's Register Technical Association.* Paper No. 4 .Session 1994-95. London.
- Suwanprasop, S.; Nhujak, T.; Roengsumram, S.; Petsom, A., 2004.** *Petroleum Marker Dyes Synthesized from Cardanol and Aniline Derivates.* Ind. Eng. Chem. Res. **43**, 4973-4978
- Szklo, A., Schaeffer, R., 2007.,** *Fuel specification, energy consumption and CO₂ emission in oil refineries.,* Energy., **32** (7): 1075- 1092.
- Taylor, W.F.; Wallace, T.J.; 1969. Ind.Eng.Chem.Prod. Res. Dev., 8, 375-380)**
- Thompson, C. J., Ward, C. C., Ball, J. S., 1976.,** *Characteristics of World's Crude Oils and Results of API Research Project 60.* Report BERC/RI-76/8. Bartlesville Energy Technology Center, Bartlesville, OK.

Tissot, B. P., Welte, D.H., 1978., *Petroleum Formation and Occurrence.*, New York: Springer-Verlag.

Tissot, B. P., Welte, D.H., 1984., *Petroleum Formation and Occurrence., second edition.*, New York: Springer-Verlag.

Treibs, A., 1934., *Analen.*, **509:** 103.

UNE 51-083-86., 1986., *Agua y sedimentos por centrifugación en productos de petróleo destilados.*, Madrid: IRANOR.

UNE 51-104-78., 1978., *Determinación del color ISO en productos petrolíferos.*, Madrid: IRANOR.

UNE 51-119-83., 1984., *Productos petrolíferos. CARBURANTES DESTILADOS. Cálculo del índice de cetano.*, Madrid: IRANOR.

UNE 51-132-85., 1985., *Combustibles destilados. DETERMINACIÓN DE AGUA LIBRE Y CONTAMINACIÓN POR PARTÍCULAS. Transparencia y brillo.*, Madrid: IRANOR.

UNE 51-215-87., 1987., *Productos petrolíferos. DETERMINACIÓN DEL AZUFRE. Método de alta temperatura.*, Madrid: IRANOR.

UNE- EN 116., 1998., *Gasóleos de automoción y calefacción. Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío.* Madrid: AENOR.

UNE- EN 116/ AC., 1999., *Gasóleos de automoción y calefacción. Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío.* Madrid: AENOR.

UNE-EN 590., 2000., *Combustibles de automoción. Gasóleo. Requisitos y métodos de ensayo.*, Madrid: AENOR.

UNE-EN 590/ 1M., 2001., *Combustibles de automoción. Gasóleo. Requisitos y métodos de ensayo.*, Madrid: AENOR.

UNE-EN 590., 2004., *Combustibles para automoción. Diesel. Requisitos y métodos de ensayo.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN 590., 2004/AC., 2006., *Combustibles para automoción. Diesel. Requisitos y métodos de ensayo.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN 590., 2004 ERRATUM, 2008., *Combustibles para automoción. Diesel. Requisitos y métodos de ensayo.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN 14275. , 2004., *Combustible para automoción. Evaluación de la calidad de la gasolina y del combustible para motores diesel (gasóleo). Toma de muestra en bombas y surtidores comerciales.* Madrid: AENOR.

UNE-EN ISO 2719., 2003., *Determinación del punto de inflamación. Método Pensky-Martens en vaso cerrado.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN ISO 3104., 1996., *Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN ISO 3104/AC., 1999., *Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN ISO 3675., 1999., *Petróleo crudo y productos petrolíferos. Determinación de la densidad en laboratorio. Método del areómetro.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN ISO 3696., 1996., *Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificaciones y métodos de ensayo.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN ISO 4264., 1998., *Productos petrolíferos. Cálculo del índice de cetano de los destilados medios por la ecuación de cuatro variables.,* Madrid: AENOR.

UNE-EN ISO 5165., 1999., *Productos petrolíferos. Determinación de la calidad de ignición de los combustibles diesel. Método del motor de cetano.,* Madrid: AENOR.

- UNE-EN ISO 12262, Julio 1999.** Productos petrolíferos líquidos. *Determinación de la contaminación en destilados medios.* Madrid: AENOR.
- UNE-EN ISO 12937., 2001.,** *Productos petrolíferos. Determinación de agua. Método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica.,* Madrid: AENOR.
- UNE-EN ISO 12937:2001. ERRATUM., 2008.,** *Productos petrolíferos. Determinación de agua. Método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica.,* Madrid: AENOR.
- UNE-EN ISO 23015., 1996.,** *Productos petrolíferos. Determinación del punto de enturbiamiento.,* Madrid: AENOR.
- Unzelman, G.H., 1984.,** << Diesel fuel demand. A challenge to quality>>. Petroleum Review.
- Voutsis, E.; Ntziachristos, L.; Samaras,Z.; 2003.** *Particulate matter mass measurements for low emitting diesel powered vehicles: what's next?. Progress in Energy and Combustion Science, 29:* 635-672.
- Walter, C. C., Rooney, M. A., Hornafius, J. S., 1995.,** *Anomalous oils and gases in the Azua Basin Dominica Republic; Evidence for a petroleum system driven by inorganic CO₂*; In: *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, environment and Human History.,* eds, J.O. Grimalt and C. Dorronsoro, Technical Editions, Spain. pp: 442-443.
- Wauquier,J.P. 2004.,** *El refino del petróleo.,* Madrid: Ed. Díaz de Santos.
- Waynick, J.A., 2001.,** *The Development and Use of Metal Desactivators in the Petroleum Industry: A Review., Energy&Fuels., 15 (6):* 1325- 1340.
- Weiss, V. and Edwards, J.M., 1980.** *The Biosynthesis of Aromatic Compounds.* John Wiley& Sons, N.Y.
- White, E. W. ASTM STP 1973, 531, 143-166**

White, C.M., Jones, L., Li, N.C., 1983, *Ageing of SRC-II middle distillate from Illinois N° 6 Coal: II.further evidence of phenolic oxidative coupling in coal-derived liquids,* Fuel, **62**, 1397-1403.

White, E. W.; 1997.; *A bit of History- The development of storage stability tests for middle distillate fuels since world war II.* En: Proceedings 6th International Conference on Stability and Handling of Liquids Fuels. Vancouver, B.C., Canadá

Wojciechowski, B. W., Corma, A., 1986., *Catalytic Cracking:Catalysts, Chemistry, and, Kinetics.,* new York: Marcel dekker.

Worrell. E., Galitsky, C., 2004., *Profile of the petroleum Refining Industry in California. California Industries of the Future Program.* Energy Analysis Department. Environmental Energy Technologies Department, Berkeley.

Yi, H., Hao, J., Tang, X., 2007., *Atmospheric environmental protection in China: current status, development trend and research emphasis.,* Energy Policy., **35** (2): 907- 915.

Zeuner, 1951., *Dating the Past., cap.X.,* New York: Longmans, Green & Co., Inc. (In: Gruse y Stevens, 1964).

Recursos de internet:

[http:// www.answers.com/](http://www.answers.com/)

[http:// bp.es](http://bp.es)

http://_cepsa.com

<http://www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/diesel>

[http://www. Fisterra.com](http://www.Fisterra.com)

[http:// www.repsol.com](http://www.repsol.com)

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE AGUA SOBRE LA CALIDAD DE UN COMBUSTIBLE TIPO DIESEL.

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	001
I.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	001
I.2. INTRODUCCIÓN.....	003
I.2.1. Origen del petróleo.....	006
I.2.2. Composición del crudo de petróleo.....	019
I.2.2.1. Constituyentes puros.....	023
I.2.2.2. Constituyentes no destilables.....	057
I.2.3. Fraccionamiento del crudo de petróleo.....	065
I.2.4. Combustibles líquidos obtenidos del fraccionamiento del crudo.....	083
I. 3. COMBUSTIBLES TIPO DIESEL.....	094
I.3.1. Funcionamiento de un motor tipo diesel.....	095
I.3.2. Composición de un combustible tipo diesel.....	099
I.3.3. Principales características de un combustible tipo diesel.....	115
I.3.3.1. Características físicas.....	115
I.3.3.2. Comportamiento ante el calor.....	121
I.3.3.2.1. Punto de inflamación.....	121
I.3.3.2.2. Curva de destilación.....	123
I.3.3.3. Comportamiento ante el frío.....	127
I.3.3.3.1. Punto de enturbiamiento.....	129
I.3.3.3.2. Punto de obstrucción del filtro en frío.....	131
I.3.3.4. Influencia del contenido de agua.....	134
I.3.3.4.1. Agua libre.....	135

I.3.3.4.2. Agua y sedimentos.....	136
I.3.3.4.3. Contaminación microbiológica.....	138
I.3.3.5. Contenido de partículas sólidas.....	143
I.3.3.6. Combustión del combustible.....	148
I.3.3.6.1. Número de cetano.....	152
I.3.3.6.2. Contenido de azufre.....	158
II. MATERIAL Y MÉTODOS.....	163
II.1. MATERIAL.....	163
II.1.1. Descriptiva de los diferentes combustibles tipo diesel.....	167
II.2. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	170
II.2.1. Diseño de la experiencia.....	170
II.2.2. Recogida de las muestras.....	170
II.2.3. Preparación de las mezclas.....	171
II.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	171
II.3.1. Métodos de ensayo.....	171
II.3.1.1. Densidad.....	171
II.3.1.2. Transparencia y brillo.....	172
II.3.1.3. Color.....	172
II.3.1.4. Viscosidad.....	172
II.3.1.5. Punto de inflamación.....	173
II.3.1.6. Punto de enturbiamiento.....	174
II.3.1.7. Punto de obstrucción del filtro en frío.....	174
II.3.1.8. Contenido de agua.....	175
II.3.1.9. Contenido de agua y sedimentos.....	176
II.3.1.10. Contenido de partículas sólidas.....	176

II.3.1.11. Curva de destilación ASTM.....	177
II.3.1.12. Índice de cetano.....	178
II.3.1.13. Contenido de azufre.....	179
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	181
III.1. Gasóleo A y sus mezclas.....	181
III.1.1. Densidad.....	181
III.1.2. Transparencia y brillo.....	187
III.1.3. Color.....	188
III.1.4. Viscosidad cinemática.....	190
III.1.5. Punto de inflamación.....	197
III.1.6. Punto de obstrucción de filtro en frío.....	201
III.1.7. Contaminación total.....	205
III.1.8. Contenido de agua.....	209
III.1.9. Destilación.....	212
III.1.10. Número de cetano.....	220
III.1.11. Contenido de azufre.....	224
III.2. Gasóleo C y sus mezclas.....	229
III.2.1. Densidad.....	229
III.2.2. Transparencia y brillo.....	235
III.2.3. Color.....	236
III.2.4. Viscosidad cinemática.....	237
III.2.5. Punto de inflamación.....	244
III.2.6. Punto de obstrucción de filtro en frío.....	248
III.2.7. Contaminación total.....	252
III.2.8. Contenido de agua.....	255

III.2.9. Destilación.....	258
III.2.10. Contenido de azufre	266
III.3. Correlaciones.....	271
III.3.1. Correlaciones para gasóleo A y sus mezclas.....	272
III.3.1.1. Correlaciones densidad/viscosidad	272
III.3.1.2. Correlaciones número de cetano/densidad.....	285
III.3.1.3. Correlaciones número de cetano/T50.....	297
III.3.2. Correlaciones para gasóleo C y sus mezclas.....	309
III.3.2.1. Correlaciones densidad/viscosidad	309
IV. CONCLUSIONES.....	321
IV.1. Gasóleo A y sus mezclas con agua.....	322
IV.2. Gasóleo C y sus mezclas con agua.....	327
IV.3. Correlaciones.....	330
BIBLIOGRAFÍA.....	333
ANEXO I. Tablas de datos.	
ANEXO II. Tratamiento de datos.	