



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

UN ENFOQUE SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA ESTABILIDAD Y LA LUBRICIDAD DE LAS MEZCLAS DIESEL/ETANOL COMO COMBUSTIBLE MOTOR.

MSc. Yordanka Reyes Cruz¹, MSc. Alberto Cavado Osorio¹, Ing. Neyda Om Tapanes¹, MSc. Norma Elena Mora Men¹

¹Centro de Pesquisas do Petróleo (CEINPET).

Washington Nº 169 esq. Churruca, Cerro, Cidade da Havana, Cuba. Telf. (537)577337, Fax (537)666021, Email-yreyes20042001@yahoo.es

Abstract -The stability of the blends, the influence of ethanol upon the Heating Value and other combustion properties of the blends and an attempt to evaluate their lubricity were also studied.

Among the most outstanding quality index, depending on the concentration of ethanol, and their influence on the engine performance, are the low Initial Boiling Point (approx. 79 °C), the low Flash Point (approx. 10 °C) as initiators of vapor locks, the low Cetane Index and Heating Value, besides a downfall of the lubricity of the fuel.

The stability In the present paper the authors offer a preliminary quality evaluation of different blends of ethanol and diesel oil as motor fuels. A whole characterization of the components of the blends (ethanol, and Diesel fuel produced at the Havana Refinery) is shown.

of the blends was evaluated at low temperatures, with a significant negative influence of the aromatic hydrocarbons as components of the Light Cycle Oil and the Heavy Cracked Nafta, temporary present in Diesel oil formulation.

In the paper is also reported an attempt to evaluate the lubricity of the blends by a modification of the ASTM methods for measurement of extreme pressure properties of lubricating greases.

Keywords: blends; diesel; ethanol.

Resumo -No presente trabalho os autores oferecem uma avaliação preliminar da qualidade das diferentes misturas de álcool com diesel para usar-se como combustível motor. Mostra-se uma caracterização completa dos componentes (Etanol e Diesel obtido na Refinaria de Cidade da Havana).

Igualmente estudou-se a estabilidade destas misturas, a influência do álcool sob o poder calorífico e outros índices da combustão, assim como um intento para avaliar a lubricidade em cada uma das variantes estudadas.

Dentro dos índices de qualidade mais notáveis, dependentes da concentração do álcool e sua influência no desempenho do motor, se encontra o baixo valor do ponto inicial de ebulição, o baixo valor do ponto de fulgor, como iniciadores da formação de selos de vapor, um baixo índice de cetano e um baixo poder calorífico, além duma caída da lubricidade do combustível.

A estabilidade das misturas foi avaliada a baixas temperaturas com uma positiva influência dos hidrocarbonetos presentes no Aceite Ligeiro de Reciclo e da Nafta Craqueada Pesada como componentes eventuais na formulação do combustível Diesel.

No trabalho, igualmente, apresenta-se uma informação sob o intento de avaliar a lubricidade das misturas por meio duma modificação dos métodos ASTM desenhados para a medição das propriedades de extrema pressão dos lubrificantes.

Palavras-Chave: misturas; diesel; álcool.

1. Introducción

Las nuevas restricciones ambientales establecidas en ciudades densamente pobladas debido a los elevados niveles de contaminación a la atmósfera que se generan en la actualidad, unido al agotamiento de las reservas internacionales de petróleo y a la alta demanda de combustible fósil, han propiciado una creciente aceptación internacional de usar combustibles renovables producidos a partir de biomasa, con beneficios ambientales considerables. Además, es importante la evaluación de las mezclas alcohol/diesel, a partir de materias primas nacionales, debido a la **necesidad** de – en primer lugar – buscar alternativas que posibiliten el ahorro de combustible diesel, en segundo lugar, de encontrar una vía para materializar la contribución de nuestro país a la solución de los problemas ambientales provocados por los combustibles automotores convencionales que constituyen casi el 80 % de las fuentes contaminantes que envenenan el aire, y en tercer lugar, de conocer el comportamiento de uno de los recursos renovables nacionales más importantes de nuestra economía, en su desempeño como combustible diesel alternativo, para la industria azucarera.

Los volúmenes de combustible diesel que se producen en el país no cubren las demandas. La introducción de hasta un 30 % de crudo nacional en los inyectos de las principales refinerías del país, ha creado una disminución significativa de la producción de destilados medios, así como el deterioro de su calidad, principalmente, en su contenido de azufre, por lo que la producción de un diesel ecológico formulado a partir de su mezcla con etanol anhidro, se justifica desde varios puntos de vista.

2. Objetivos

- Obtener la primera base de información técnica y científica sobre el comportamiento de las mezclas Alcohol/Diesel, a partir de componentes de las industrias nacionales de refinación de petróleo y azucarera.

3. Resultados e Discusión

En los laboratorios del Centro de Investigaciones del Petróleo se formularon las siguientes mezclas:

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Diesel + 3% Etanol anhidro | 6. Diesel + 3% Etanol anhidro + Aditivo Biomix-D |
| 2. Diesel + 5% Etanol anhidro | 7. Diesel + 5% Etanol anhidro + Aditivo Biomix-D |
| 3. Diesel + 8% Etanol anhidro | 8. Diesel + 8% Etanol anhidro + Aditivo Biomix-D |
| 4. Diesel + 10% Etanol anhidro | 9. Diesel + 10% Etanol anhidro + Aditivo Biomix-D |
| 5. Diesel + 14% Etanol anhidro | 10. Diesel + 14% Etanol anhidro + Aditivo Biomix-D |

Las materias primas utilizadas en las formulaciones se relacionan a continuación:

- Combustible Diesel Regular (Muestra tomada el 6 de Enero del 2003 en la Refinería Níco López de Ciudad de la Habana).
- Etanol Anhidro (99.7 grados Gay Lussac).
- Aditivo mejorador de la combustión, Biomix-D (dosificación 1/1000).

Con el fin de establecer la variación de la calidad de las mezclas en función de la concentración de etanol, se procedió a la caracterización físico-química del diesel y sus mezclas. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la tabla N° 1 (2, 1995).

Es de notar que, exceptuando el punto de inflamación, los demás índices alcanzaron valores satisfactorios de acuerdo con las especificaciones de calidad establecidas por CUPET para el combustible diesel regular. Además, como se esperaba, uno de los índices más afectados con la inclusión de etanol en el diesel ha sido el punto inicial de ebullición del combustible.

Tabla N° 1. Caracterización físico química del Diesel y sus mezclas con diferentes concentraciones de Etanol Anhidro.

Índices	Métodos	Diesel	Diesel+B	Especf.	D+3%A	D+5%A	D+8%A	D+10%A	D+14%A	D+3%A+B	D+5%A+B	D+8%A+B	D+10%A+B	D+14%A+B
Densidad a 15 °C, g/cm ³	ASTM D 1298	0.8530	0.8530	0.81-0.86	0.8510	0.85	0.8483	0.8479	0.8475	0.8510	0.85	0.8483	0.8480	0.8468
Corrosión láminas de Cu 3h 100 °C	ASTM D 130	1 a	1 a	1 máx	1a	1 a	1 a	1 a	1 a	1a	1 a	1 a	1 a	1 a
Azufre Total, % m/m	ASTM D 1266	0.83	0.84	0.8 máx	0.82	0.82	0.77	0.74	0.79	0.82	0.79	0.74	0.73	0.78
Nº de Neutralización, mg KOH/g	ASTM D 974	0.13	0.13	0.6 máx	0.123	0.12	0.112	0.109	0.10	0.125	0.12	0.112	0.107	0.101
Visc. Cinemática 40 °C, mm ² /s	ASTM D 445	3.10	3.11	1.6-5.3	2.9146	2.7862	2.6630	2.6178	2.4644	2.9202	2.7439	2.6404	2.5726	2.4541
Visc. Cinemática 50 °C, mm ² /s	ASTM D 445	2.54	2.64		2.4458	2.3559	2.1772	2.0869	2.0334	2.4515	2.2452	2.1780	2.1605	2.0494
Visc. Cinemática 60 °C, mm ² /s	ASTM D 445	2.01	2.03		1.9715	1.9324	1.8440	1.7864	1.6923	1.9867	1.9319	1.8526	1.8089	1.7034
Azufre Mercaptano, % m/m	ASTM D 3227	0.013	0.013		0.011	0.0105	0.0099	0.0092	0.0091	0.011	0.0105	0.0099	0.0093	0.0092
Color ASTM	ASTM D 1500	2.0 – 2.5	2.0 – 2.5	3.5 máx	2.0 - 2.5	2-2.5	2.0 – 2.5	2.0 – 2.5	2.0 – 2.5	2.0 –2.5	2.0 – 2.5	2.0 – 2.5	2.0 – 2.5	2.0 – 2.5
Índice de Refracción	ASTM D 1218	1.4752	1.4752		1.47492	1.47306	1.47238	1.47168	1.47211	1.4751	1.47264	1.47214	1.47150	1.47146
Punto de Inflamación, °C	ASTM D 93	66.03	66.00	52 mín	12	12	11	10	10	12	12	11	11	10
Agua por Destilación, % v/v	ASTM D 95	Trazas	Trazas		Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
BSW, % v/v	ASTM D 96	Ausen.	Ausen.	0.05 máx	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.
Punto de Anilina, °C	ASTM D 611	58.6	59.6		59.8	60	60.8	61.6	68	60	60.2	60.8	61.8	67.8
Índice de Cetano	ASTM D 4737	47.57	47.79	43 mín	47.54	47.27	46.7	45.19	45.13	47.58	47.28	46.92	46.88	45.66
Contenido de Sulfhídrico, % m/m	IP 103	Ausen.	Ausen.		Ausencia	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.
Carbón Conradson, % m/m	ASTM D 189	0.059	0.051	0.1 máx	0.057	0.0560	0.0540	0.0531	0.0507	0.0495	0.0484	0.0469	0.0459	0.0438
Cenizas Totales, % m/m	ASTM D 482	0.0055	0.0045	0.01 máx	Ausencia	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.	Ausen.
Aromáticos totales, % m/m	Espc. Ultravio	46.8803	43.7900	Reportar	43.3800	42.9460	39.9861	38.6504	37.3146	41.3582	39.2200	37.9599	36.4589	35.4096
Nº Yodo	GOST 2070	0.69	0.70		0.698	0.695	0.699	0.693	0.697	0.71	0.71	0.71	0.705	0.705
Valor Calórico Inferior, kcal/kg	ASTM-D 240	10013	10052		9897	9794	9759	9707	9550	9974	9849	9761	9732	9653
Destilación ASTM, °C	ASTM D 86													
PIE		187.95	190.95	Reportar	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79
5		205.95	207.95		188	79	79	79	79	187	79	79	79	79
10		217.95	218.95		215	208	196	79	79	215	208	197	196	79
20		234.95	236.95		226	228	220	221	218	227	226	223	224	214
30		249.95	250.95		244	242	240	238	233	245	246	240	242	239
40		261.95	262.95		259	259	257	254	253	259	260	259	258	256
50		274.95	275.95		271	271	269	269	267	271	271	270	270	269
60		286.94	287.94		283	284	281	282	281	282	284	282	282	280
70		299.94	301.94		298	297	296	294	296	297	298	297	296	297
80		317.94	319.94		315	317	317	313	314	314	317	316	314	316
90		345.94	345.94		344	345	346	340	344	343	346	346	342	344
95		374.94	375.94		372	376	374	372	373	371	374	373	373	372
PFE		381.94	384.94	Reportar	379	379	379	379	380	378	380	379	380	379
% Recobrado		97.99	97.99		98.09	97.99	97.99	97.99	98	97.04	98	98	98	98
% Pérdida		0.51	0.51		0.1	0.51	0.41	0.51	0.5	0.9	0.4	0.3	0.4	0.5
% Residuo		1.5	1.5		1.81	1.5	1.6	1.5	1.5	2.06	1.6	1.7	1.6	1.5

D: Diesel Regular

A: Alcohol (Etanol)

B: Biomix-D

Viscosidad

La viscosidad en el combustible diesel es otro de los índices donde se debe puntualizar, debido a que en este tipo de motores, es el mismo combustible el encargado de lubricar el sistema. Particularmente los alcoholes no benefician esta propiedad, su efecto en las mezclas se muestra en los resultados de la tabla N° I. Según las especificaciones este parámetro se chequea a 40°C, pero como las variaciones a esta temperatura fueron poco significativas se decidió chequearla a 50 y 60°C, demostrándose que a estas temperaturas las variaciones continuaron siendo de pequeña magnitud. Los valores de viscosidad se mantuvieron en todas las muestras dentro del rango especificado para el combustible diesel regular, no obstante, según resultados reportados en la literatura consultada, obtenidos en pruebas realizadas con estas mezclas a escala de banco en Brasil (*Da-Silva, 2000*), se demostró que de acuerdo con las condiciones a las cuales se desarrollaron sus investigaciones y a la composición hidrocarbonada de las mezclas utilizadas, ocurrían problemas de desgaste en algunas partes móviles de los motores, como válvulas de presión y pistones, a pesar de obtenerse resultados satisfactorios en la viscosidad de las mezclas.

Con el objetivo de obtener resultados preliminares en cuanto al desgaste que puede producirse al utilizar las mezclas formuladas, se sometieron a la prueba de Carga/Desgaste, según ASTM D 2783-71, en la máquina de cuatro bolas, las siguientes muestras:

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Diesel Regular | 5. Diesel + 14% Etanol anhidro |
| 2. Diesel Regular + Biomix-D | 6. Diesel + 3% Etanol anhidro + Biomix-D |
| 3. Diesel Regular + 3% Alcohol | 7. Diesel + 8% Etanol anhidro + Biomix-D |
| 4. Diesel + 8% Etanol anhidro | 8. Diesel + 14% Etanol anhidro + Biomix-D |

Las pruebas se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Temperatura: 32°C

Tiempo: 10 segundos

Los resultados que se obtuvieron, de forma orientativa, se muestran en la tabla N° 2 y en las figuras N° 1 (a y b).

Tabla N° 2. Prueba Carga / Desgaste

Muestra	Carga, kg	Huella de desgaste medio (mm)
Diesel Regular	30	No se aprecia desgaste
	32	No se aprecia desgaste
	34	1.23
Diesel Regular + Biomix- D	30	No se aprecia desgaste
	32	No se aprecia desgaste
	34	1.2
Diesel + 3% Etanol anhidro	30	No se aprecia desgaste
	32	No se aprecia desgaste
	34	1.26
Diesel + 8% Etanol anhidro	30	0.527
	32	1.300
	34	1.430
Diesel + 14% Etanol anhidro	30	0.594
	32	1.387
	34	1.482
Diesel + 3% Etanol anhidro + Biomix-D	30	No se aprecia
	32	No se aprecia
	34	1.23
Diesel + 8% Etanol anhidro + Biomix-D	30	0.517
	32	1.260
	34	1.392
Diesel + 14% Etanol anhidro + Biomix-D	30	0.559
	32	1.370
	34	1.440

Este método está diseñado para fluidos lubricantes, aceites y grasas, de mayor viscosidad. Al estudiar el combustible Diesel y aún más, las mezclas de este con etanol, las cargas aplicadas no pueden ser muy altas debido al incremento de la fricción y de la temperatura y la evaporación del combustible, por tal razón la carga aplicada (kg) máxima fue de 34 kg, no pudiendo calcularse el Índice Carga/Desgaste, donde es necesario contar con un mínimo de 10 mediciones a intervalos de carga definidos.



Figura N° 1. Huellas de desgaste (muestras sometidas a una carga de 32 kg durante 10 seg.)

Como se puede ver en el caso del diesel regular y en las mezclas con 3% de Alcohol anhidro, con y sin Biomix-D, esta película se mantiene cuando se somete a cargas hasta de 32 kg, sin embargo, en el caso de las mezclas con una concentración de etanol superior al 8%, sometidas a la misma carga, se observa un desgaste considerable respecto al blanco (Diesel Regular), alcanzando valores superiores a 1.3 milímetros. Estos resultados alertan sobre la necesidad de realizar pruebas rigurosas de lubricidad a escala de banco, cuyos resultados permitirían determinar el nivel de afectación y definir, a través de una evaluación económica, si se justifica la utilización de estas mezclas al compararlas con el desgaste de los componentes del sistema de combustible.

Pruebas de Estabilidad

La estabilidad a la separación en presencia de agua, es una de las condiciones indispensables de las mezclas con alcohol, por lo que se hace obligatorio este estudio, para determinar la dosificación de cada sistema y las condiciones límites (temperatura y tiempo).

Siempre que se ha estudiado la estabilidad de estas mezclas, según la literatura consultada, se reportan los resultados a temperaturas entre 0 y 5°C, en nuestro caso teniendo en cuenta las condiciones técnicas de nuestros laboratorios, se realizaron los estudios a las siguientes condiciones:

Temperatura, °C	Tiempo, horas
0	216
10	216
20	216
32	216

Nota: Las observaciones se realizaron cada 24 h

En todos los casos las mezclas se observaron antes de someterlas a la temperatura seleccionada, comportándose como una solución transparente y homogénea, con características visuales muy semejantes al diesel puro.

Las mezclas se colocaron en una nevera, con control de temperatura, y se observaron a las 24 h, transcurrido este tiempo ya las muestras N° 4, 5, 6 y 10 presentaban separación en fases y las demás muestras no mostraban variación, este comportamiento se mantuvo durante los nueve días en que se observaron. Las figuras 2 y 3 representan los resultados que se obtuvieron después de observar visualmente el comportamiento de las materias primas y de las mezclas con diferentes concentraciones de etanol anhidro, sometidas a 0 y 10 °C durante 216 h. Sin embargo, todas las muestras, sometidas a 20 y a 32°C durante 216 h, se comportaron de forma estable.

Es importante destacar la influencia de la composición hidrocarbonada del combustible en la estabilidad, en la tabla N° I aparecen los resultados de las determinaciones de aromáticos en el diesel y en las mezclas con diferentes concentraciones de etanol anhidro. Es de señalar que un incremento en el contenido de aromáticos en la composición del Diesel (posibles adiciones de NCP o LCO) influirá negativamente sobre la estabilidad de estas mezclas.

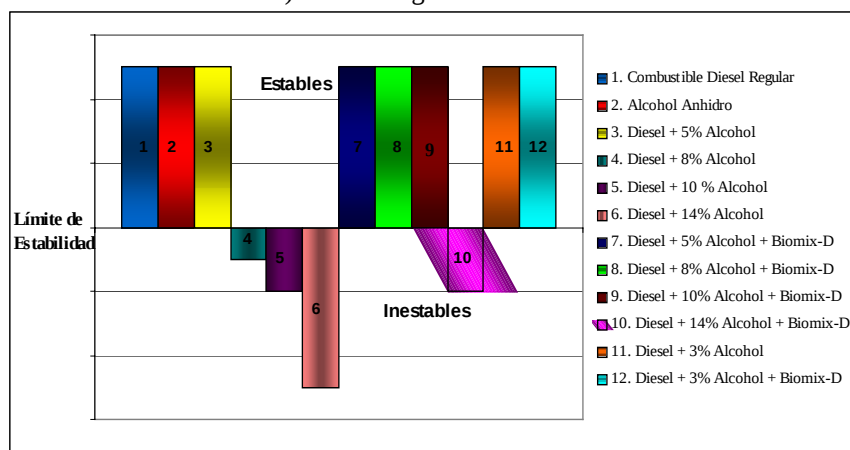


Figura N°2. Estabilidad mezclas Diesel + Alcohol Anhidro a T = 0°C

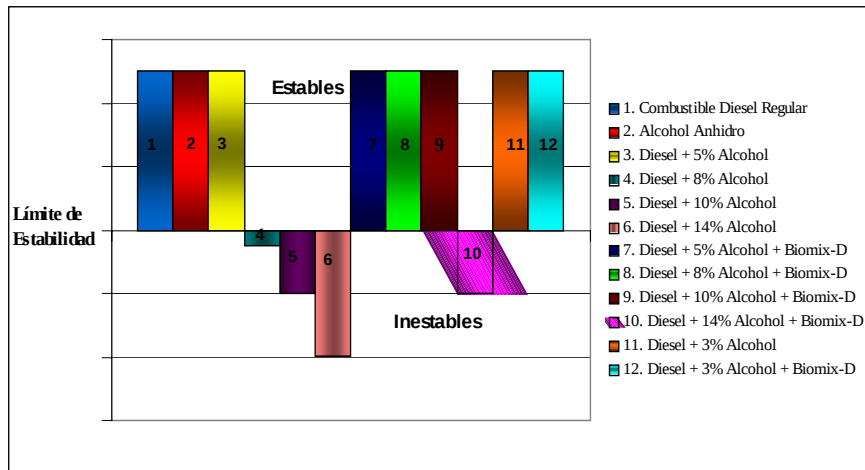


Figura N°3. Estabilidad mezclas Diesel + Alcohol Anhidro a T = 10°C

4. Conclusiones

1. Con la inclusión de diferentes concentraciones de etanol anhidro al combustible diesel regular, se afectaron varias propiedades que pueden influir en el funcionamiento del motor como:

Negativas

- Punto inicial de ebullición (baja hasta 79°C)
- Punto de inflamación (baja hasta aproximadamente 10°C)
- Reduce el índice de cetano.
- Disminuye las propiedades lubricantes (se incrementa el desgaste).
- Disminuye el Valor Calórico.

Positivas

- Reduce el contenido de azufre total y mercaptano.
 - Disminuye la acidez
 - Decrece el contenido de hidrocarburos aromáticos.
2. A las temperaturas de 0 y 10°C mostraron separación en fase, en las primeras 24 horas, las mezclas:

Diesel + 8% Etanol anhidro	Diesel + 10% Etanol anhidro
Diesel + 14% Etanol anhidro	Diesel + 14% Etanol anhidro + Biomix-D
 3. A las temperaturas de 20 y 32°C todas las muestras se mostraron estables.
 4. El aditivo Biomix-D incluido en las mezclas, en una proporción de 1/1000, para mejorar el índice de cetano, influyó positivamente en la estabilidad.
 5. Puede haber pérdida de la estabilidad en las mezclas por incremento de aromáticos debido a la inclusión de NCP o LCO en la formulación del Diesel Regular.

5. Recomendaciones

- Realizar pruebas en bancos acreditados que incluyan análisis de los gases de emisión y estudios de lubricidad.
- Determinar Número de Cetano en máquina.
- En las pruebas de estabilidad se debe ampliar el tiempo de observación de las muestras y determinar la concentración de agua a partir de la cual se produce la separación.
- Realizar pruebas de campo y evaluación técnico – económica.

6. Bibliografías

1. *Manual de aplicación de los combustibles y materiales lubricantes*. República de Cuba. Ministerio de las Fuerzas Armadas Revolucionarias.
2. *Annual Book of ASTM Standards: Petroleum products, Lubricants and Fossil Fuels*. American Society for testing and materials. 1995, section 5, vol 4. Philadelphia: Easton. ISBN 0.8031.2136.9
3. Pourbaix, J. *Motor Diesel*. Primera Edición. 1970, tomo III.
4. Fernández, Enrique. *Influencia de los combustibles en el funcionamiento de los motores de combustión interna*. Ciudad de la Habana: Pueblo y Educación, 1989. 276 p. SNLC:RA 01.13630.5
5. DA-SILVA, Adailson, et al. "The Brazilian Experience on Developing a Alcohol – Diesel binary fuel". *Revista Economy & Energy*. 2000, May/Jul, N° 20.
6. CAVADO, Alberto. "Proyecto Aditivo mejorador de la calidad del combustible Diesel. Biomix-D".