

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a CLH la oportunidad que me ha brindado para realizar mi Proyecto Fin de Carrera.

También quiero dar mi más sincero agradecimiento a Félix Gómez, director del proyecto, y César Dopazo, ponente. Por el tiempo que han dedicado, y sobre todo por su apoyo.

En general, querría agradecerse también a todos mis compañeros del laboratorio, que de una u otra forma me han ayudado, y han hecho que la realización del proyecto sea mucho más agradable.

Y finalmente, no puedo dejar de agradecer la comprensión de mis familiares y amigos, puesto que ellos han sido los que me han apoyado y aconsejado a lo largo de este periodo.

A todos muchas gracias.

RESUMEN

El presente Proyecto Fin de Carrera consiste en la selección de un aditivo que mejore las propiedades de comportamiento en frío de los gasóleos y sus mezclas con biodiésel.

El principal problema que presentan los gasóleos a bajas temperaturas es la precipitación de las parafinas lineales, con la consiguiente colmatación de los filtros en los vehículos diésel. Para solventar este problema, CLH (Compañía Logística de Hidrocarburos) aplica, como tratamiento adicional, un aditivo de frío a los gasóleos durante los meses de invierno.

Se parte de quince aditivos mejoradores del comportamiento en frío, proporcionados por distintos proveedores, de entre los cuales se elegirá aquel que presente una mejor eficiencia en dicho propósito.

En primer lugar, se estudiará la mejora que proporcionan estos aditivos respecto la filtrabilidad en frío. Para ello se realizarán dos ensayos, la determinación del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) y del punto de enturbiamiento (PE) con gasóleos de automoción, así como con gasóleos de calefacción, para distintas concentraciones de aditivo.

También se analizará la eficacia en la inhibición de la precipitación de parafinas. Para ello se mide la mejora que experimentan distintos gasóleos en la tendencia a la sedimentación de parafinas tras añadir cada uno de los aditivos propuestos.

En último lugar se estudiarán los posibles efectos secundarios que supone para los gasóleos el tratamiento con los distintos aditivos. Las propiedades que se pueden ver afectadas, y que por tanto serán sometidas a análisis son, la formación de emulsiones, la tendencia al bloqueo de filtros a temperatura ambiente, la operabilidad y la incompatibilidad con otros aditivos. Se realizarán las pruebas pertinentes para descartar estos efectos secundarios a la concentración habitual de uso de los aditivos, así como a una concentración unas tres veces superior.

Teniendo en cuenta todos estos parámetros, así como el coste que supone el tratamiento con cada aditivo, se elige el que mejor se ajusta a las necesidades requeridas.

Todos estos ensayos han sido realizados por la autora del presente proyecto, sin embargo los resultados tienen un carácter confidencial, por tanto se mostrarán los datos realizados para un aditivo de ejemplo, así como el resultado de los aditivos que presentan un comportamiento más y menos favorable en cada uno de los ensayos. De este modo, se puede observar la tendencia que presentan el resto de aditivos.

Otro problema que se produce en los gasóleos, debido al porcentaje de biodiésel que contienen, es la formación de ceras, que del mismo modo que las parafinas pueden provocar la obstrucción de los filtros. Por tanto en la segunda parte del proyecto, se pretende establecer una relación entre los monoglicéridos saturados, principales causantes de la formación de ceras, y la filtrabilidad.

Se toma para este propósito seis gasóleos con un porcentaje de hasta el 5% en FAME como objeto de estudios.

Primero, se pone a punto un método para la extracción del FAME que contiene los gasóleos. Tras distintas pruebas, el método final que se lleva a cabo es una extracción por cromatografía en columna de sílice. Una vez extraído el FAME se analiza el contenido de este en monoglicéridos saturados por cromatografía de gases.

Por último se realiza el ensayo de tendencia al bloqueo de filtros (FBT) y se estudia de qué manera afectan los monoglicéridos al FBT.

ABSTRACT

The objective of this Project (Proyecto Fin de Carrera or Graduation Project) has centered on the detailed analysis and selection of an additive which improves the cold flow properties of diesel fuels and their mixtures with biodiesel.

The cold flow behavior of diesel fuels is determined by their chemical structure. The formation of some paraffin crystals at low temperatures may be a major problem. The rapid growth and agglomeration of these crystals tend to clog fuel lines and filters in diesel vehicles, causing major operational problems. In order to improve that behaviour, additives are needed during the winter season.

Fifteen additives from different suppliers have been evaluated in this process. After exhaustive tests, the additive displaying the highest efficiency for improving cold flow behaviour has been selected among them.

The low temperature operability of diesel fuel is commonly characterized by the Cloud Point and the Cold Filter Plugging Point (CFPP). The Cloud Point is the temperature at which small solid crystals are first visually observed as the fuel is cooled down. The CFPP is the temperature at which a fuel causes a fuel filter to plug due to fuel components crystallization or gel formation. In order to determine the effectiveness of additives, the cloud point and the CFPP have first been measured. For that purpose, 12 different fuels have been selected, 6 of them automotive fuels and 6 of them heating fuels.

Then, the effectiveness of additives to inhibit paraffin sedimentation has also been tested. To that end, the improvement in paraffin precipitation tendency of various diesel fuels with the different proposed additives has been measured.

Finally, the possible secondary effects on some gasoil properties, which could be negatively affected by the use of additives, have been investigated. Properties which could be influenced by additives and which, therefore, have been analyzed are emulsion formation, filter plugging at ambient temperature and operability. Extensive tests have been performed in order to discard these secondary effects at standard additive concentrations, as well as at concentrations three times higher. The incompatibility of these additives with a multifunction compound commonly incorporated to diesel fuels has also been studied.

With all this information and also taking into account some economic parameters, the additive fitting best the prescribed tasks would be selected. This additive could be incorporated to diesel fuels as a secondary treatment during the winter season.

Some components of biodiesels added to diesel fuels, like saturated monoglycerides or sterol glucosides, could negatively affect the filterability. Like paraffin waxes, they may cause filter clogging. This issue is currently under investigation in order to establish certain limits for these compounds in the fuels. The second part of this Project has been devoted to analyze the influence that monoglycerides have in filter blocking. Filter Blocking Tendency (FBT) tests have been performed.



D. FELIX GOMEZ CUENCA Subdirector de Calidad e Innovación de la Compañía Logística de Hidrocarburos CLH S.A.

HACE CONSTAR

Que Beatriz Guirao Galindo ha realizado en el laboratorio central de esta Compañía en San Fernando de Henares (Madrid) diversos trabajos en el ámbito de la tecnología de combustibles, centrados sobre todo en propiedades críticas del comportamiento de los biocombustibles y de la eficacia de diferentes aditivos en dichas propiedades.

Muchos de los resultados obtenidos en los trabajos realizados son confidenciales tanto para la propia empresa como para sus potenciales clientes y suministradores, por lo que no pueden ser objeto de publicación ni de divulgación en seminarios o presentaciones.

A efectos de la confección de su proyecto final de carrera pueden hacerse público las metodologías empleadas, los resultados generales obtenidos y las conclusiones técnicas alcanzadas de forma que, además de reflejar la magnitud del proyecto realizado, su carácter multidisciplinar y su rigor técnico, el contenido general del mismo quede a disposición de la comunidad científica.

A los efectos oportunos firma la presente en Madrid a 26 de agosto de 2010.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Félix Gómez Cuenca', is written over a faint, circular stamp or watermark.

Fdo. Félix Gómez cuenca

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción teórica | 7 |
| 1.1 Biocombustibles: Origen y composición | 7 |
| 1.2 Situación actual del mercado de biocombustibles | 9 |
| 1.3 Logística de biocombustibles en España | 10 |
| 1.4 Comportamiento en frío de los biocombustibles | 13 |
| 2. Primera parte: Estudio y selección del aditivo de frío | 16 |
| 2.1 Objetivo | 16 |
| 2.2 Métodos y materiales | 16 |
| 2.3 Procedimiento | 18 |
| 2.3.1 Evaluación de un aditivo de mercado | 18 |
| Estudio de la mejora en la sedimentación de parafinas | 18 |
| Estudio de la eficacia en la disminución del POFF y del PE para distintos porcentajes de FAME. | 20 |
| 2.3.2 Selección del nuevo aditivo de frío | 23 |
| Eficacia en la disminución del POFF y del PE. | 23 |
| Eficacia en la mejora de sedimentación de parafinas. | 28 |
| Efectos secundarios. | 33 |
| 2.4 Conclusiones | 40 |
| 3. Segunda parte: Estudio de la influencia de la composición en el bloqueo de filtros | 42 |
| 3.1 Introducción | 42 |
| 3.2 Métodos y materiales | 43 |
| 3.2.1 Determinación del contenido en monoglicéridos saturados | 43 |
| 3.2.2 Determinación de la tendencia al bloqueo de filtros | 43 |
| 3.3 Procedimiento | 46 |
| 3.4 Resultados y conclusiones | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5 Trabajo futuro | 49 |
| 4. Análisis de errores | 50 |
| 5. Bibliografía | 51 |
| 6. Anexos | 53 |
| 6.1 Anexo I. Especificaciones para el gasóleo | 53 |
| 6.2 Anexo II. Especificaciones para el FAME | 55 |
| 6.3 Anexo III. Tablas de datos y gráficas del estudio de sedimentación para el aditivo de mercado. | 57 |
| 6.4 Anexo IV. Datos del POFF y PE para las mezclas B10, B20 y B30 con el aditivo de mercado. | 59 |
| 6.5 Anexo V. Método para la separación del FAME y detección de monoglicéridos saturados | 62 |

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

1.1 Biocombustibles

Existen muchas acepciones del término biocombustible. Por ello parece conveniente establecer una definición. La más adecuada podría ser la que establece la Directiva 2009/28/CE relativa al fomento de uso de energía procedente de fuentes renovables:

«biocarburante»: “un combustible líquido o gaseoso utilizado para el transporte, producido a partir de la biomasa”;

«biomasa»: “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”.

Los aceites vegetales pueden utilizarse como combustibles en los motores actuales, pero es necesario convertirlos en compuestos de características y comportamiento similares a los combustibles tradicionales.

Una forma de efectuar esta conversión es mediante una transformación química que convierta los aceites (triglicéridos) en ésteres, compuestos similares a los presentes en los gasóleos. Se trata de una reacción sencilla, que no es intensiva en tecnología y cuyos productos se ajustan bien al objetivo deseado. La reacción es una transesterificación con metanol, resultando unos productos denominados ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME “fatty acid methyl ester” en terminología inglesa), aunque normalmente se suelen denominar biodiésel. [6]

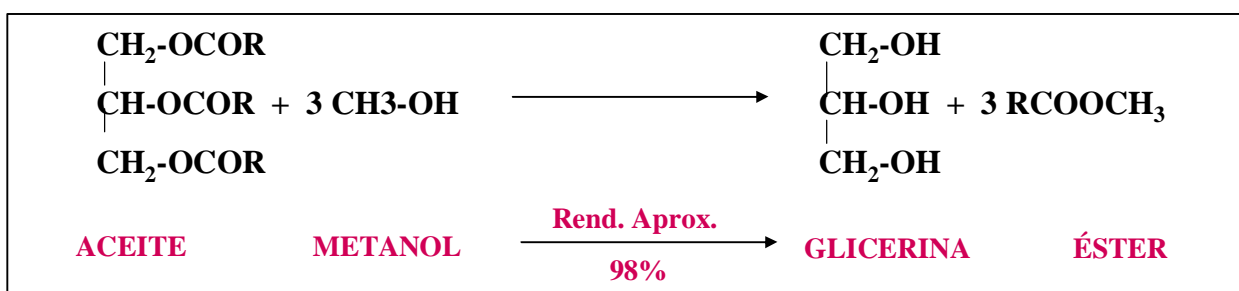


Figura 1.1 Reacción de transesterificación para la producción de biodiésel. [6]

Dependiendo de la procedencia de los aceites, los cuales pueden ser de palma, colza, oliva, girasol, sésamo, etc. varían algunas propiedades de los biodiésel finales, cómo son el número de cetano, el punto de enturbiamiento o la estabilidad. La cadena de hidrocarburos de los

ésteres metílicos puede contener de 12 a 22 átomos de carbono, dependiendo del ácido graso del que provenga. Sin embargo, más del 90% son cadenas de 16 y 18 átomos de carbón. [13]

La siguiente tabla muestra el porcentaje de las cadenas de hidrocarburos mayoritarias (C16 y C18) para los distintos aceites.

Tabla 1.1 Porcentaje de las cadenas mayoritarias de hidrocarburos para algunos aceites vegetales. [13]

| ACEITE | 16:0 | 16:1 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 | OTROS |
|------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| <i>ALGODÓN</i> | 28,7 | 0 | 0,9 | 13 | 57,4 | 0 | |
| <i>AMAPOLA</i> | 12,6 | 0,1 | 4 | 22,3 | 60,2 | 0,5 | |
| <i>COLZA</i> | 3,5 | 0 | 0,9 | 64,1 | 22,3 | 8,2 | |
| <i>GIRASOL</i> | 6,4 | 0,1 | 2,9 | 17,7 | 72,9 | 0 | |
| <i>SÉSAMO</i> | 13,1 | 0 | 3,9 | 52,8 | 30,2 | 0 | |
| <i>LINAZA</i> | 5,1 | 0,3 | 2,5 | 18,9 | 18,1 | 55,1 | |
| <i>TRIGO</i> | 20,6 | 1,0 | 1,1 | 16,6 | 56,0 | 2,9 | 1,8 |
| <i>PALMA</i> | 42,6 | 0,3 | 4,4 | 40,5 | 10,1 | 0,2 | 1,1 |
| <i>MAÍZ</i> | 11,8 | 0 | 2 | 24,8 | 61,3 | 0 | 0,3 |
| <i>RICINO</i> | 1,1 | 0 | 3,1 | 4,9 | 1,3 | 0 | 89,6 |
| <i>SEBO</i> | 23,3 | 0,1 | 19,3 | 42,4 | 2,9 | 0,9 | 2,9 |
| <i>SOJA</i> | 13,9 | 0,3 | 2,1 | 23,2 | 56,2 | 4,3 | |
| <i>LAUREL</i> | 25,9 | 0,3 | 3,1 | 10,8 | 11,3 | 17,6 | 31 |
| <i>CACAHUETE</i> | 11,4 | 0 | 2,4 | 48,3 | 32 | 0,9 | 4 |
| <i>AVELLANA</i> | 4,9 | 0,2 | 2,6 | 83,6 | 8,5 | 0,2 | |
| <i>NUEZ</i> | 7,2 | 0,2 | 1,9 | 18,5 | 56 | 16,2 | |
| <i>ALMENDRA</i> | 6,5 | 0,5 | 1,4 | 70,7 | 20 | 0 | 0,9 |
| <i>OLIVA</i> | 5 | 0,3 | 1,6 | 74,7 | 17,6 | 0 | 0,8 |
| <i>COCO</i> | 9,7 | 0,1 | 3 | 6,9 | 2,2 | 0 | 65,7 |

Las cadenas de hidrocarburos que componen los ésteres metílicos pueden ser saturadas, monoinsaturadas o poliinsaturadas, dependiendo del nivel de saturación algunas propiedades del biodiesel. La siguiente figura muestra el porcentaje de hidrocarburos saturados, mono- y poliinsaturados para algunos aceites vegetales. En amarillo se señalan los porcentajes mayoritarios para los cuatro aceites utilizados mayoritariamente en automoción.

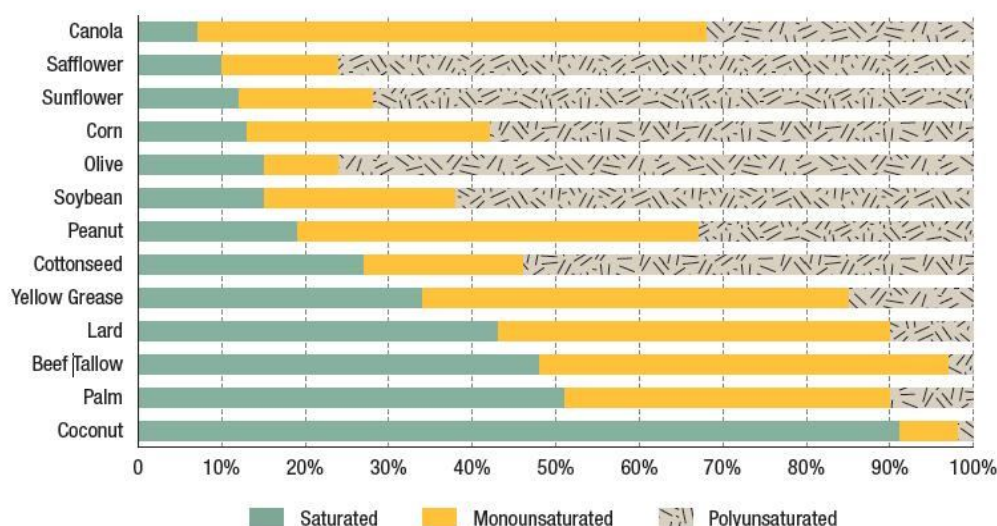


Figura 1.2 Porcentaje de ácidos grasos saturados, mono- y poliinsaturados para distintos aceites, clasificados por orden creciente de porcentaje de ácidos grasos saturados. [22]

1.2 Situación actual del mercado de biocombustibles

- Los estándares de gasolinas y gasóleos permiten la incorporación de una cierta proporción de biocombustibles. Las gasolinas pueden contener hasta un 5% de bioetanol y el gasóleo hasta un 5% de FAME (7% en el corto plazo) y comercializarse de forma indiferenciada.

Se pueden comercializar mezclas con una proporción mayor, siempre que se le comunique al cliente en el punto de repostamiento.

Existe un estándar de calidad para el etanol y el FAME en su uso como combustible.

- Se permite una rebaja en el nivel de Impuestos Especiales que pagan estos combustibles. A nivel español actualmente el tipo impositivo vigente es cero.

Existe una Directiva de fomento de biocombustibles que establece cuotas mínimas de uso en cada país. En el caso español esta obligatoriedad ha sido transpuesta en la legislación nacional (*Orden Ministerial ITC/2877/2008*, de 9 de octubre) que establece porcentajes mínimos obligatorios de uso de biocombustibles sobre el total de gasolinas y gasóleos de automoción (3,4 % en 2009 y 5,83% en 2010); también se han establecido mínimos obligatorios de incorporación de bioetanol a gasolinas y biodiésel a gasóleos de automoción por separado (2,5% en 2009 y 3,9% en 2010 en ambos casos).

1.3 Logística de biocombustibles en España

Los biocombustibles, no poseen un comportamiento idéntico a los hidrocarburos, pero es razonablemente similar, por lo que puede transportarse mezclado a bajas proporciones (5-7%) en la red de oleoductos. Si se desea un combustible de proporciones mayores de FAME, éste debe formularse en la terminal de almacenamiento, mediante mezcla en línea del gasóleo base y el FAME correspondiente.

El biodiésel producido o importado en España se distribuye actualmente de la siguiente forma:

- Mezclado con gasóleo en proporción inferior al 5%. La mezcla se puede realizar en cualquiera de las refinerías existentes y se transporta por oleoducto a cualquiera de las terminales de almacenamiento de combustibles, desde donde se expide por camión a las estaciones de servicio. Este combustible se comercializa al usuario final sin ningún nombre o etiqueta identificativa, pues cumple los requisitos normativos y legales del combustible diesel para vehículos. La práctica totalidad del gasóleo de automoción comercializado en la España peninsular y Baleares contiene FAME en una proporción próxima al 5%.
- Mezclado en proporciones superiores al 5%. CLH almacena en sus terminales FAME puro, de forma que si un cliente demanda un gasóleo con un contenido de FAME superior al 5%, este se fabrica por mezcla en línea en el momento de la carga del camión cisterna. Estas mezclas se pueden comercializar siempre que se anuncie al cliente final en el surtidor donde reposta.

El siguiente esquema recoge el proceso completo de producción del gasóleo. Dicho proceso comienza con la importación del crudo, y finaliza con la entrega del producto final al cliente. A las instalaciones de almacenamiento de CLH llega, tanto el gasóleo (el cual contiene un porcentaje de hasta un 5% de biodiesel), como el biodiesel puro. De acuerdo con la demanda solicitada, se mezclan en el porcentaje requerido y se añaden los aditivos de calidad correspondientes. **[6]**

LOGÍSTICA DE BIOCOMBUSTIBLES

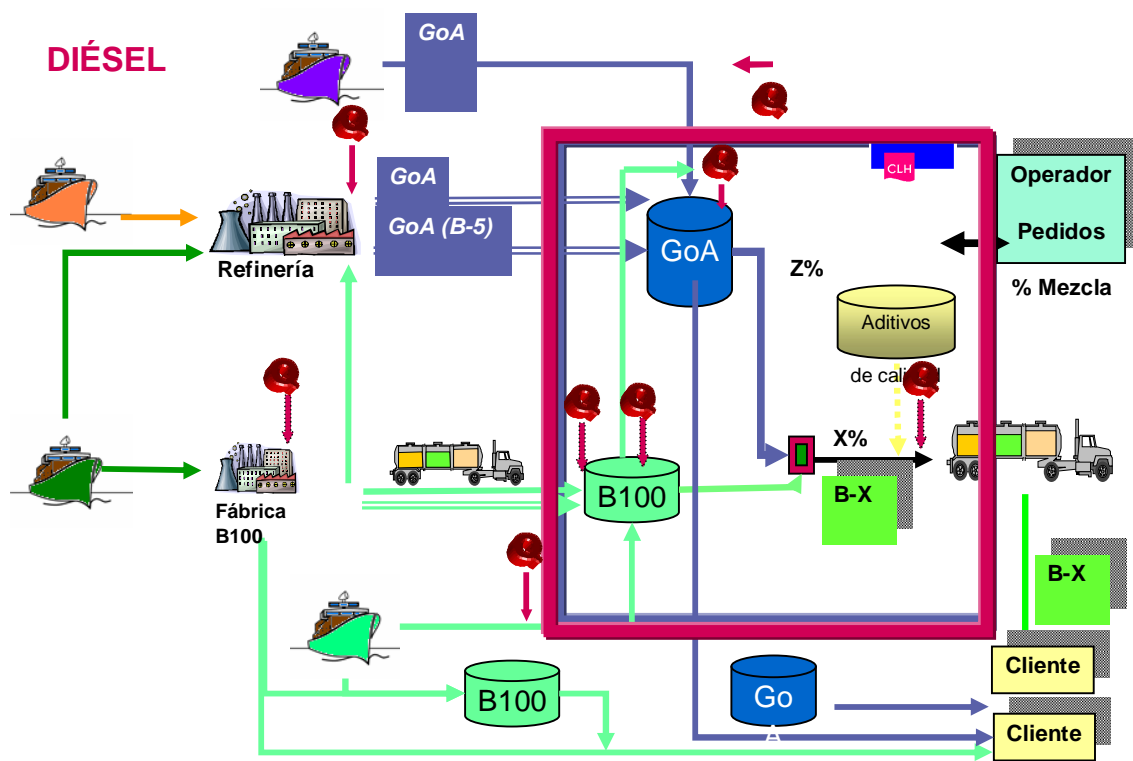


Figura 1.3 Esquema del proceso de producción y distribución del gasóleo y biodiesel.

En la página siguiente se puede observar el sistema logístico de CLH, con todas sus instalaciones de almacenamiento y transporte de producto petrolíferos.

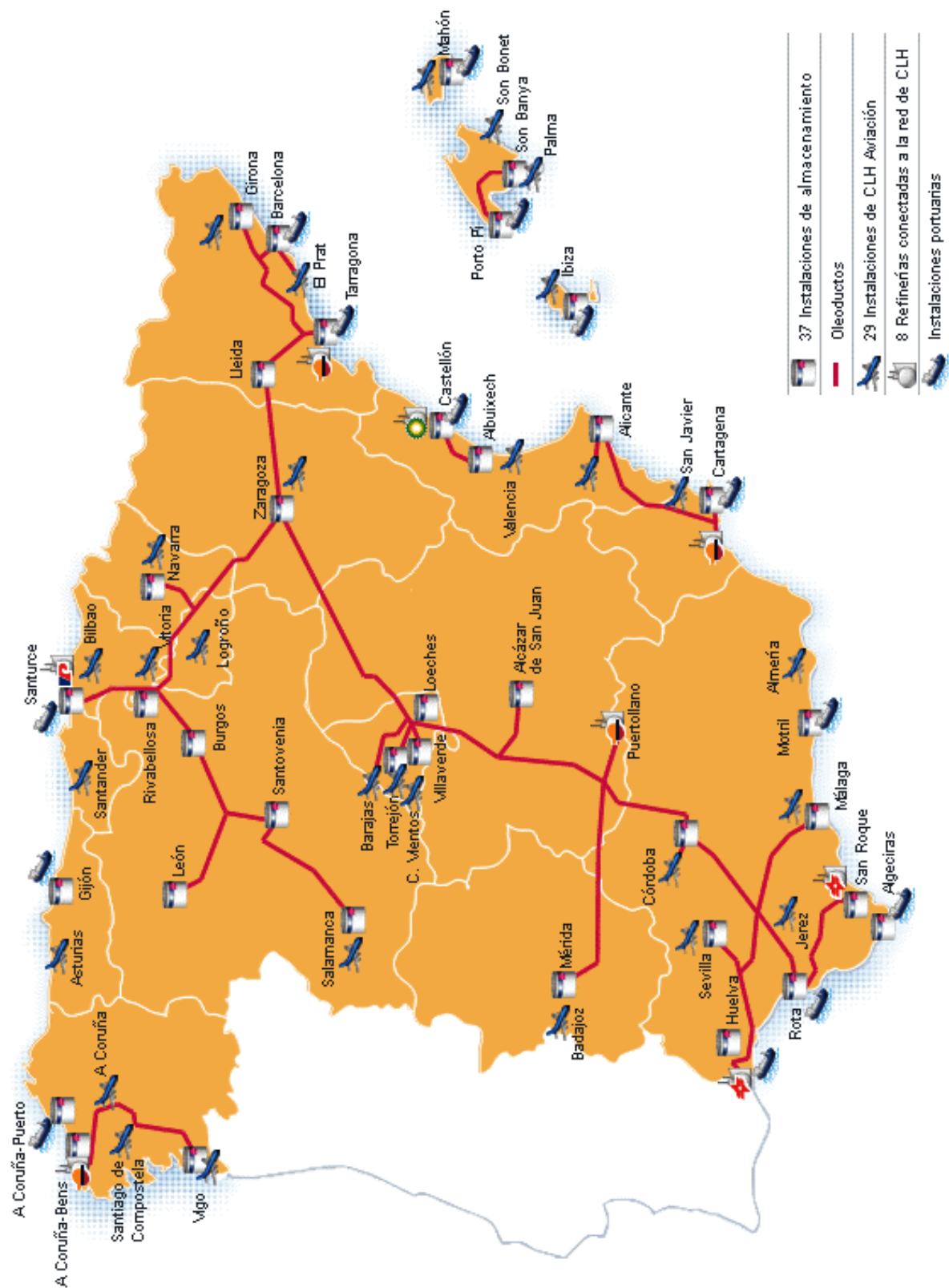


Figura 1.4 Mapa de la red de distribución de combustibles de CLH. [23]

1.4 Comportamiento en frío de los biocombustibles

Los biocombustibles pueden presentar un mal comportamiento en frío por distintos motivos:

- Precipitación de parafinas
- Composición de los FAMES

Precipitación de parafinas

El gasóleo se obtiene mediante un proceso de refinado y destilación del crudo, que separa el petróleo en las distintas fracciones, que van desde los gases más ligeros hasta los componentes más pesados, pasando por las gasolinas (C_4 - C_{10}), querosenos y gasóleos (C_{10} - C_{25}). El gasóleo está compuesto por hidrocarburos de cadena más larga que en la gasolina, lo cual le confiere unas buenas propiedades de combustión, pero también causa problemas de comportamiento en frío.

Los combustibles diésel, están compuestos por distintos tipos de moléculas, cada una con un determinado punto de congelación. Cuando disminuye la temperatura del gasóleo, comienza la formación y crecimiento de cristales. Las parafinas lineales, cristalizan a temperaturas relativamente elevadas, y pueden precipitar provocando la obstrucción de los filtros en los vehículos. Para evitar este problema se utilizan los aditivos de frío. Su función consiste en interactuar con los cristales de parafina que se forman, evitando que estos alcancen un determinado tamaño y precipiten, colmatando los filtros. **[12]**

A continuación se muestra un ejemplo de un gasóleo antes y después de ser tratado con un aditivo de frío:

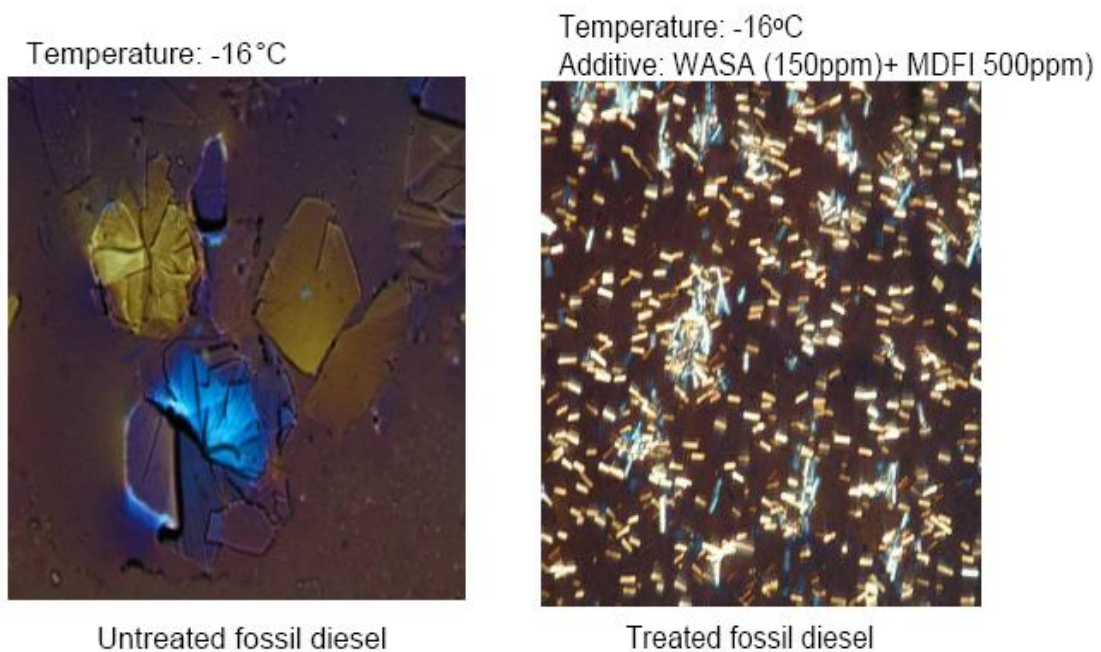


Figura 1.5 Formación de cristales en un gasóleo antes y después de tratarlo con un aditivo de frío. [3]

Se aprecia claramente como el aditivo de frío impide la interacción de las parafinas precipitadas y evitar la formación de cristales más grandes.

Los aditivos de frío suelen ser copolímeros orgánicos con uno o más ésteres carboxílicos. Un ejemplo de aditivos de frío son los siguientes:

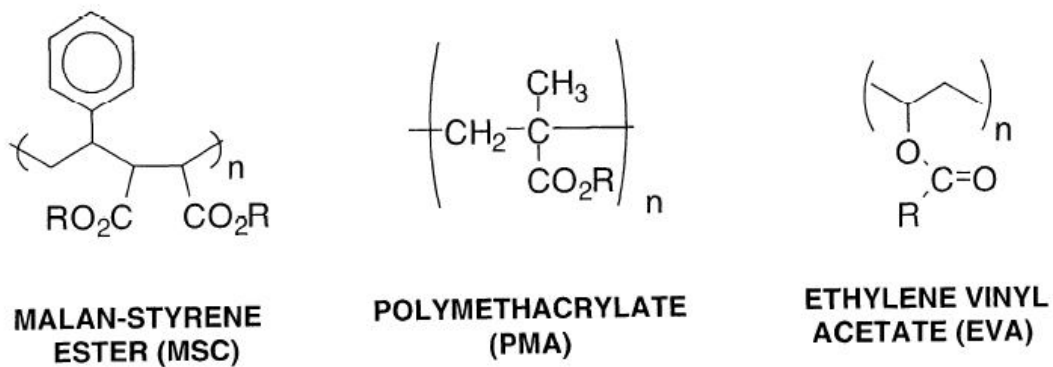


Figura 1.6 Estructura de tres aditivos mejoradores del comportamiento en frío para gasóleos. [9]

La primera parte del proyecto se centra en la selección de un nuevo aditivo de frío.

Composición de los FAMES

Como se ha explicado anteriormente, los gasóleos comercializados actualmente contienen un porcentaje de alrededor del 5% de biodiesel. En la composición de estos aceites vegetales, se encuentran, en pequeña concentración, sustancias de elevado peso molecular, como los monoglicéridos saturados o los esterol glucósidos. Estos compuestos forman unas ceras, con un mal comportamiento en frío, que también pueden afectar a la filtrabilidad. [1]

La influencia de la composición de los FAMES en la filtrabilidad es un tema que está siendo investigando en la actualidad. Es necesario conocer cómo influyen estas sustancias en el bloqueo de los filtros, y buscar un valor límite para ellos. Los estudios que se están realizando actualmente están enfocados a encontrar una relación entre los problemas de filtrabilidad y el contenido de monoglicéridos saturados, así como de esterol glucósidos.

En una segunda parte del proyecto, se va a estudiar la influencia que tienen los monoglicéridos saturados en la tendencia al bloqueo de filtro.

2. PRIMERA PARTE: ESTUDIO Y SELECCIÓN DE UN NUEVO ADITIVO DE FRÍO

2.1 Objetivo

El objetivo es la selección de un nuevo aditivo para la mejora del comportamiento en frío de los gasóleos.

La legislación vigente establece unos límites para ciertos parámetros para asegurar el buen funcionamiento de los motores. La especificación requerida para los gasóleos y FAME se recoge en los Anexos I y II. En lo que respecta al comportamiento en frío de los gasóleos, se limita el valor del POFF (Punto de obstrucción de filtros en frío). El valor máximo permitido es de -10 °C en invierno, y 0 °C en verano, para los gasóleos A (automoción) y los gasóleos B (uso agrícola). Para los gasóleos C (calefacción) el límite es -6 °C tanto en invierno como en verano. Pero aparte del cumplimiento de estos valores, CLH establece un objetivo interno de -15 °C, con el fin de asegurar un mayor margen. En cuanto al PE, la ley no lo limita, pero el valor que marca el CLH como límite para sus gasóleos es de 0°C.

El aditivo seleccionado, se utilizará en operaciones de tratamiento secundario durante los meses de invierno, sobre gasóleos comerciales que ya cumplen la especificación española.

Los objetivos que se pretenden conseguir con este nuevo aditivo son:

1. Disminución del POFF (Punto de obstrucción de filtros en frío) igual o superior a 5 °C.
2. Eficacia en la inhibición de la sedimentación de parafinas.

En primer lugar se procederá a la evaluación de un aditivo de frío que se encuentra actualmente en el mercado. A continuación se estudiarán los posibles aditivos a incorporar y se elegirá entre ellos aquel que presente un mejor comportamiento.

2.2 Materiales y métodos

Para evaluar el aditivo de frío disponible en el mercado se dispone de dos gasóleos A y cinco FAMES de distinta procedencia, y se realizan mezclas B10, B20 y B30 es decir, que contengan respectivamente un 10, 20 y 30% V/V de biodiesel (FAME).

Para la evaluación de los posibles aditivos de frío que participan en el proceso de selección, se utilizan 6 gasóleos C, los cuales no contienen nada de biodiesel, y 6 gasóleos A, a partir de los cuales se preparan mezclas B10, con un FAME cuya composición es 85% de Soja y 15% de Palma.

El comportamiento en frío de los gasóleos se determina mediante tres ensayos, el punto de enturbiamiento, el punto de obstrucción de filtros en frío y la tendencia a la sedimentación de parafinas.

Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío (Norma UNE-EN 116)

El punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) es la temperatura más alta a la cual deja de pasar por un equipo estándar de filtración en un tiempo determinado un volumen dado de combustible, después de haberlo enfriado en condiciones normalizadas.

El primer paso del procedimiento es filtrar con un papel de filtro seco aproximadamente 50 ml de la muestra, los cuales se vierten en el vaso de ensayo hasta llegar al enrase (45 ml). Se coloca en el interior del vaso una pipeta que contiene el filtro, se introduce en el equipo y se conecta al circuito de vacío.

El equipo enfría la muestra en unas condiciones establecidas y aspira en una pipeta, con vacío controlado, a través de un filtro normalizado de malla metálica. Este método se repite a intervalos de 1 °C por debajo de la temperatura inicial hasta que la cantidad de cristales de parafina formados sea suficiente para detener o disminuir el flujo de forma que el tiempo necesario para llenar la pipeta supere 60 segundos o el combustible no retorne completamente al vaso de ensayo antes de que aquél se haya enfriado 1 °C más.

La temperatura que se anota como punto de obstrucción de filtros en frío es la temperatura observada al empezar el último filtrado.

Determinación del punto de enturbiamiento (Norma UNE-EN 23015)

El punto de enturbiamiento (PE) es la temperatura a la que empieza a aparecer una nube de cristales de parafina en un líquido cuando se enfría en condiciones especificadas.

Para determinar el punto de enturbiamiento de una muestra, se vierten al menos 20 ml de la muestra en el vaso de precipitados y se colocan las muestras a ensayar en el equipo. Una a una las muestras son calentadas y después enfriadas a una velocidad específica. La muestra se vigila continuamente mediante una barrera óptica para detectar la cristalización de la parafina. Cuando se detecta la aparición de los primeros cristales, se registra la temperatura, con una resolución de 0,1 °C y se calienta de nuevo hasta la temperatura de inicio.

Estudio de la mejora en la sedimentación de parafinas (NF M-07-085/95).

El estudio de sedimentación, consiste en someter las muestras a un enfriamiento prolongado, provocando así la precipitación de las parafinas para, acto seguido separar la fase superior e inferior y analizarlas individualmente.

Para realizar este ensayo, se vierte cada una de las muestras en una probeta graduada de 250 ml y se introduce en un incubador a -4°C durante 24 horas. Pasado ese tiempo, se saca la probeta del incubador y con una bomba milipore de vacío se extraen los 50 ml de la parte superior, y se transfieren a un vaso de precipitados. A continuación se aspiran los 150 ml de la fase intermedia, los cuales se desechan, quedando en la parte inferior otros 50 ml. En esta última parte se encuentran las parafinas que han precipitado, por lo que es necesario calentar

ligeramente la probeta en la estufa para que se redisuelvan. Una vez se ha homogeneizado la muestra, se recoge esta fase en un vaso de precipitados.

Tras este proceso se vuelve a realizar el ensayo del POFF y el enturbiamiento tanto a la fase superior como a la fase inferior.

2.3 Procedimiento

2.3.1 Evaluación de un aditivo de mercado

Se va a utilizar este aditivo como ejemplo para explicar las pruebas que se realizarán posteriormente en el proceso de selección. Las pruebas que se van a realizar son:

- Estudio de la mejora en la sedimentación de parafinas.
- Estudio de la eficacia en la disminución del POFF y del PE para distintos porcentajes de FAME.

Estudio de la mejora en la sedimentación de parafinas.

En primer lugar, se realizan las mezclas de los dos gasóleos base (GOA 1 y GOA2) con los 5 FAME correspondiente (F1, F2, F3, F4 Y F5) al 10% (B10).

Se lleva a cabo el ensayo de sedimentación para estas 10 muestras sin aditivo. Estos valores sirven de referencia para comparar las mejoras obtenidas posteriormente al añadir el aditivo.

Tras el proceso de enfriamiento, se recupera la fase superior e inferior y se mide el POFF y el PE a ambas fases.

El mismo proceso se repite para todas las mezclas B10 con 250 ppm de este aditivo de frío.

En la siguiente tabla se muestran los resultados del estudio de sedimentación para la media de los dos gasóleos. (El resto de resultados se muestran en el Anexo II).

Tabla 2.1 POFF y PE medios para las mezclas B10 con y sin aditivo tras el proceso de sedimentación.

| | POFF °C | | | | PE °C | | |
|------------------------|----------|----------|--------------|----------------------------|----------|----------|---------------------------|
| | Superior | Inferior | Antes sedim. | $\Delta(\text{Antes-Inf})$ | Superior | Inferior | $\Delta(\text{sup.-Inf})$ |
| SIN ADITIVO | -11 | -6 | -12 | -6 | -2,7 | 3,8 | -6,5 |
| 250 ppm ADITIVO | -17 | -15 | -17 | -2 | -2,5 | 1,4 | -4,0 |

Al someter las muestras a un periodo de 24 horas a una temperatura de -4 °C se produce una separación de fases. En la fase inferior se encuentran las parafinas precipitadas, por lo que es la fase más problemática, con un POFF y un PE superiores. La parte superior contiene un gasóleo con un contenido inferior en parafinas, por tanto presenta un mejor comportamiento en frío (valores de POFF y PE más bajos).

Se representa la variación del POFF (POFF antes del enfriamiento - POFF de la parte inferior tras el enfriamiento) frente a la variación del PE (PE de la parte superior tras el enfriamiento - PE de la parte inferior tras el enfriamiento) antes y después de la aditivación, para observar la mejora obtenida.

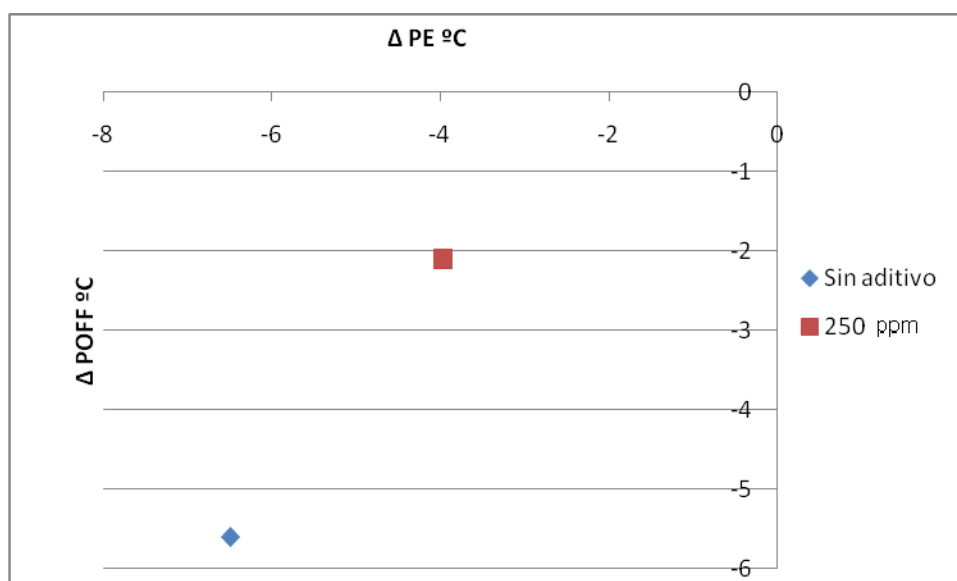


Figura 2.1 Variación del POFF frente a la variación del PE antes y después de incorporar el aditivo de frío.

En la figura anterior se aprecia la mejora obtenida tras incorporar el aditivo, tanto en el POFF, como en el PE. Esto se debe a que la función del aditivo es conseguir que precipite la menor cantidad de parafinas posible, y por tanto, la diferencia de POFF y PE entre las fases superior e inferior se reduce.

Estudio de la eficacia en la disminución del POFF y del PE para distintos porcentajes de FAME.

Cómo se ha observado anteriormente, los aditivos de frío disminuyen el POFF y el PE de los gasóleos así como de las mezclas de estos con FAME. Sin embargo la cantidad de aditivo añadido es un factor importante. Ya que pequeñas cantidades de aditivo producen una disminución de unas cuantas unidades en el POFF, pero al añadir mayores concentraciones de aditivo, llega un punto en el que este ya no consigue disminuir más el valor del POFF.

Para observar este efecto, se aditiva las mezclas B10 con 250, 500 y 1000 ppm.

En la gráfica siguiente se muestra el resultado obtenido.

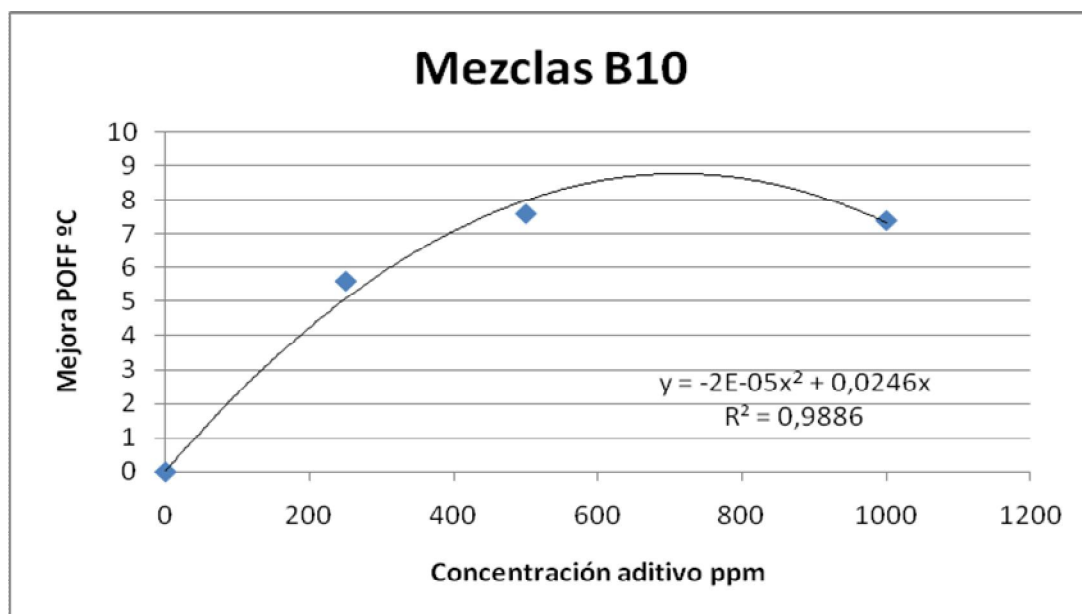


Figura 2.2 Mejora del POFF °C frente a la concentración de aditivo añadida en mezclas al 10% en FAME

En la figura se puede observar que al pasar de una concentración de 500 a 1000 ppm de aditivo, los valores del POFF caen ligeramente. Esto significa que a la concentración de 1000 ppm ya se ha alcanzado el máximo, punto a partir del cual el aditivo deja de hacer efecto.

Cabe destacar también que el comportamiento de este tipo de gráficas de Mejora de POFF frente a la concentración de aditivo se ajusta a ecuaciones polinómicas con unas buenas regresiones. Esto permite interpolar a distintas concentraciones de aditivo para hallar la mejora de POFF obtenida sin grandes errores.

Con las mezclas B10 las mejoras en el POFF obtenidas con el aditivo utilizado son muy buenas. Se logran disminuciones medias de POFF de hasta unos 8 °C. Sin embargo, al aumentar el

porcentaje en FAME, el comportamiento de los aditivos empeora. Para comprobar esto, se evalúa el comportamiento del aditivo con mezclas B20 y B30, para los dos gasóleos base y los cinco FAMES correspondientes. (Anexo IV. Datos del POFF y PE para las mezclas B10, B20 y B30 con el aditivo de ejemplo)

A continuación se muestra el comportamiento del POFF y del PE a distintas concentraciones de aditivo para las mezclas B10, B20 y B30.

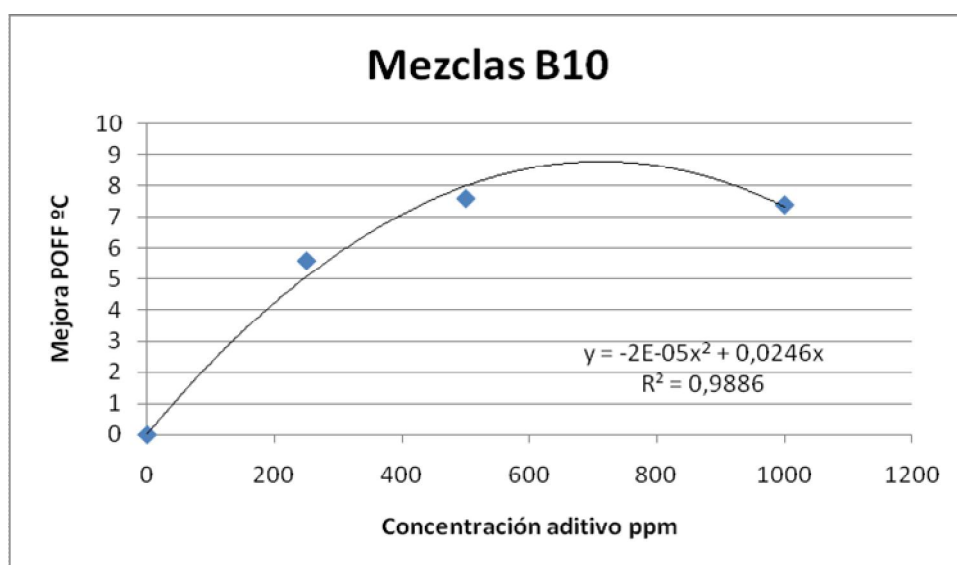


Figura 2.3 Mejora del POFF °C frente a concentración de aditivo añadida en mezclas al 10% en FAME

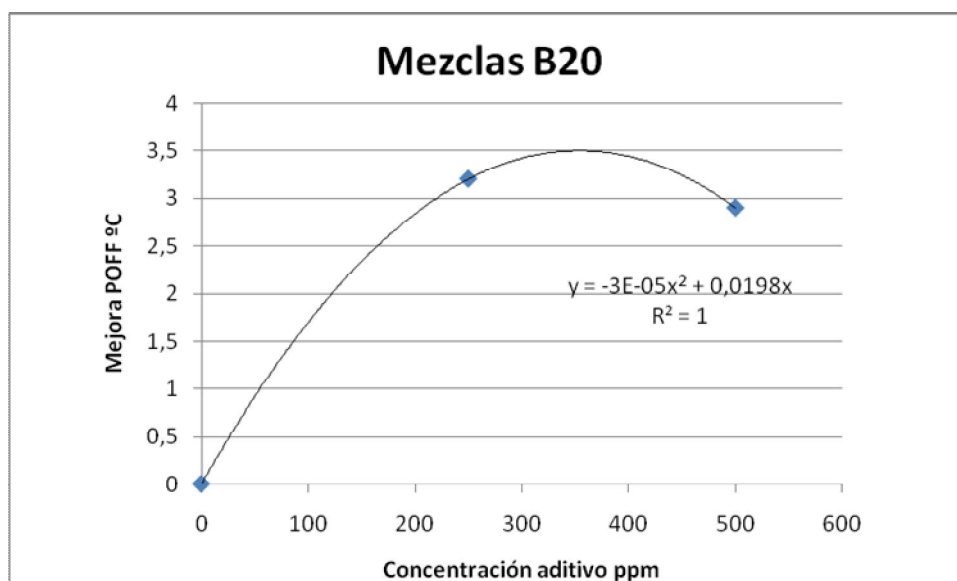


Figura 2.4 Mejora del POFF °C frente la concentración de aditivo añadida en mezclas al 20% en FAME

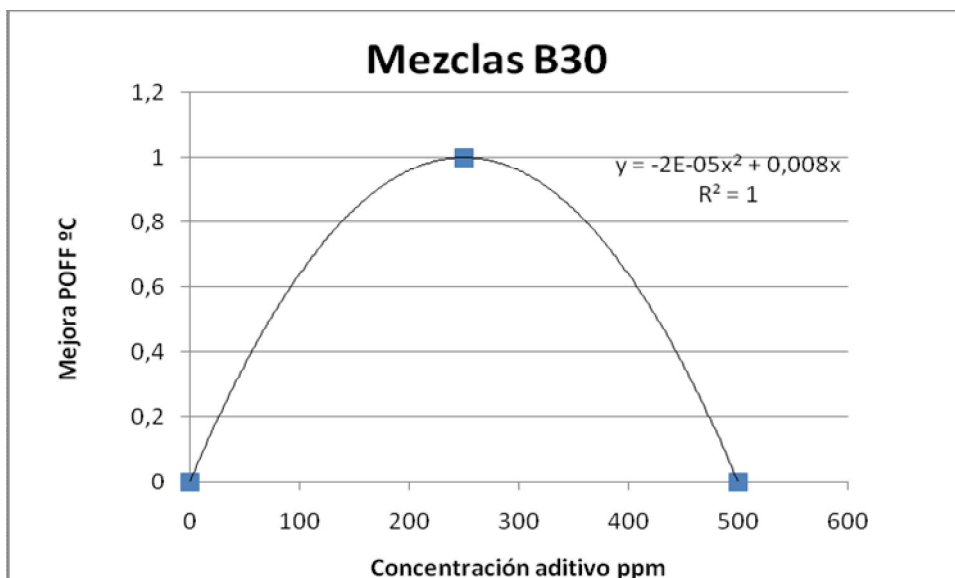


Figura 2.5 Mejora del POFF °C frente a concentración de aditivo añadida en mezclas al 30% en FAME

En todas las gráficas anteriores (Figuras 2.3, 2.4 y 2.5) se aprecia claramente un máximo en la mejora del POFF frente a la concentración de aditivo. Este punto representa la cantidad de aditivo límite, a partir de la cual el aditivo deja de producir una mejora en el valor del POFF, y debido a sus efectos secundario provoca una disminución de este. Como se puede observar en las gráficas, conforme mayor es el porcentaje de FAME, menor es la mejora obtenida, y antes se alcanza el valor a partir del cual el aditivo deja de hacer efecto.

2.3.2 Selección del nuevo aditivo

Para cada uno de los aditivos a analizar se va a evaluar:

- Eficacia en la disminución del POFF y del Punto de enturbiamiento.
- Eficacia en la mejora de sedimentación de parafinas.
- Efectos secundarios.

Eficacia en la disminución del POFF y del Punto de enturbiamiento.

Se evalúa la eficacia de todos los aditivos a las concentraciones de 200, 400 y 600 mg/kg sobre los doce gasóleos base. Los datos de este ensayo no pueden hacerse públicos, ya que esta información solamente es proporcionada al proveedor de cada aditivo si así lo solicita.

Como ejemplo se muestran los datos obtenidos para uno de ellos, sin citar su procedencia.

Tabla 2.2 Datos de POFF para uno de los aditivos con los 6 gasóleos Cy los 6 gasóleos A a distintas concentraciones.

| Gasóleo | POFF GO BASE | mg/kg | POFF (°C) | Mejora del POFF |
|---------|--------------|-------|-----------|-----------------|
| 1C | -16 | 200 | -19 | 3 |
| | | 400 | -20 | 4 |
| | | 600 | -18 | 2 |
| 2C | -7 | 200 | -22 | 15 |
| | | 400 | -23 | 16 |
| | | 600 | -22 | 15 |
| 3C | -4 | 200 | -19 | 15 |
| | | 400 | -18 | 14 |
| | | 600 | -16 | 12 |
| 4C | -7 | 200 | -18 | 11 |
| | | 400 | -17 | 10 |
| | | 600 | -16 | 9 |
| 5C | -12 | 200 | -11 | -1 |
| | | 400 | -12 | 0 |
| | | 600 | -11 | -1 |

| | | | | |
|------------|-----|-----|-----|----|
| 6C | -2 | 200 | -12 | 10 |
| | | 400 | -14 | 12 |
| | | 600 | -13 | 11 |
| 7A | -20 | 200 | -19 | -1 |
| | | 400 | -23 | 3 |
| | | 600 | -22 | 2 |
| 8A | -13 | 200 | -14 | 1 |
| | | 400 | -13 | 0 |
| | | 600 | -14 | 1 |
| 9A | -18 | 200 | -23 | 5 |
| | | 400 | -24 | 6 |
| | | 600 | -20 | 2 |
| 10A | -14 | 200 | -17 | 3 |
| | | 400 | -18 | 4 |
| | | 600 | -17 | 3 |
| 11A | -13 | 200 | -15 | 2 |
| | | 400 | -14 | 1 |
| | | 600 | -16 | 3 |
| 12A | -9 | 200 | -10 | 1 |
| | | 400 | -15 | 6 |
| | | 600 | -16 | 7 |

Al analizar los datos resultantes, se observa que para un mismo aditivo, la mejora del POFF obtenida depende del gasóleo aditivado. Normalmente cuanto peor se comporta el gasóleo sin aditivo (valores de POFF iniciales altos), más grande es la mejora obtenida al aditivar. Sin embargo, para dos gasóleos distintos con el mismo valor de POFF inicial (en este caso esto ocurre para el 8 y el 12), pueden obtenerse distintas mejoras. Esto se debe a que cada gasóleo tiene una composición característica, y de ella depende la manera de interactuar con el aditivo. Para obtener resultados representativos del mercado español, se toman 12 gasóleos de distintos puntos geográficos y se hace la media de los datos obtenidos con cada uno de ellos.

Tabla 2.3 Datos medios de POFF y mejora de POFF para los 12 gasóleos.

| Concentración de aditivo (mg/kg) | Datos medios POFF (°C) | Mejora media del POFF (°C) |
|----------------------------------|------------------------|----------------------------|
| 200 | -17 | 5,3 |
| 400 | -18 | 6,3 |
| 600 | -17 | 5,5 |

El siguiente paso llevado a cabo es la representación gráfica de la mejora del POFF frente a la concentración de aditivo añadida, para las medias entre los 12 gasóleos. Las gráficas resultantes tienen la siguiente forma:

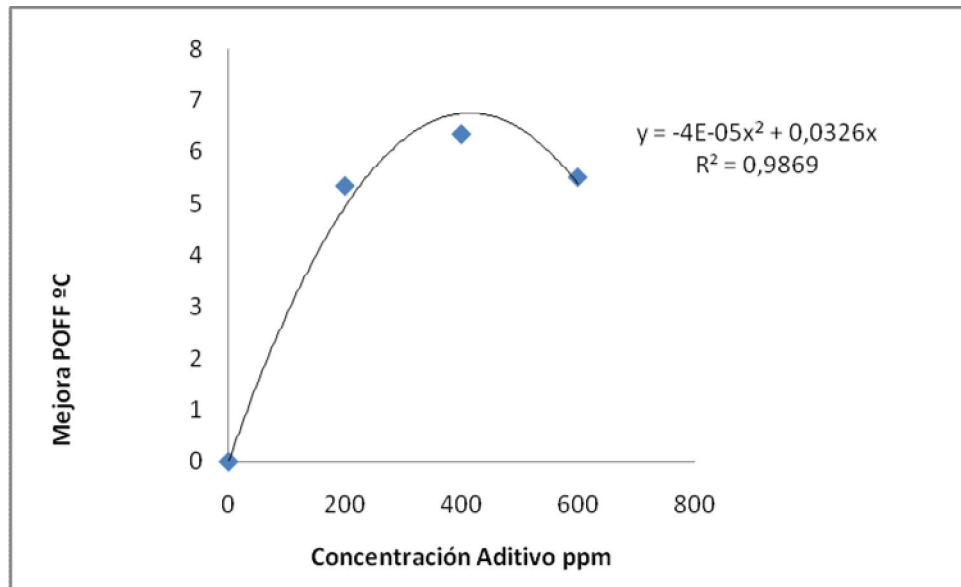


Figura 2.6 Mejora del POFF frente a concentración de aditivo para el caso del ejemplo.

El mismo procedimiento se repite para el resto de aditivos. Las tablas con los datos no pueden mostrarse debido al carácter confidencial de dichos datos. Para observar el comportamiento visualmente, se representa la gráfica del aditivo que mejor se comporta, y la de aquel que presenta una disminución del POFF más baja (Figura). El resto de aditivos se encuentran dentro de esa región.

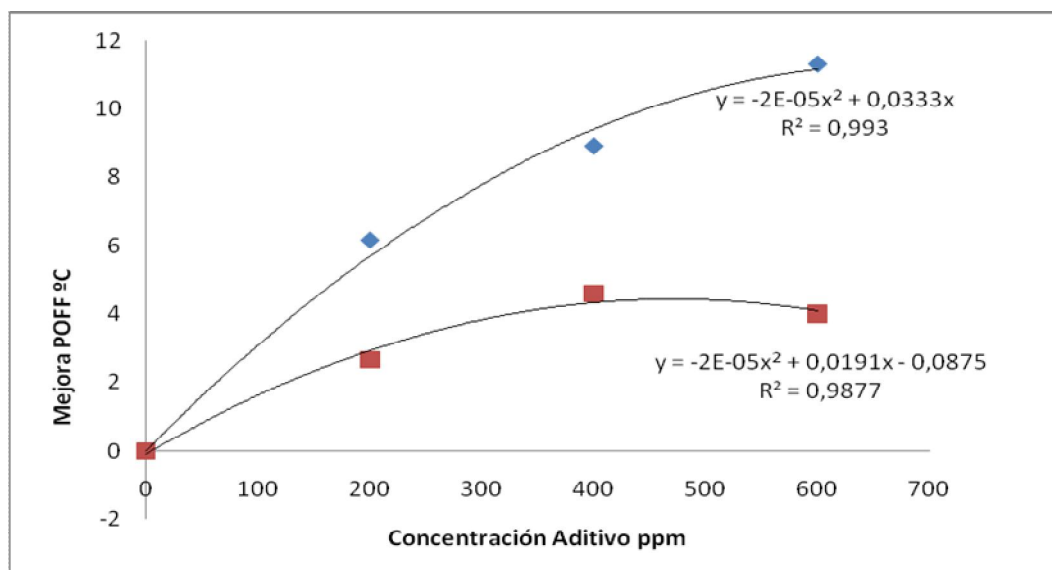


Figura 2.7 Mejora del POFF frente a concentración de aditivo para los aditivos que producen unas mejoras máxima y mínima del POFF.

Una vez realizadas las gráficas para todos los aditivos, se interpola, y se obtiene para cada uno, la concentración necesaria para disminuir el POFF 5 °C.

A la hora de comparar los distintos aditivos, además de la concentración necesaria, también se tiene en cuenta el coste. Ya que, el objetivo, es seleccionar aquel aditivo que presente una mejor relación eficacia-coste.

Tomaremos un precio ficticio para el aditivo anterior, a modo de ejemplo.

P (ficticio)= 1.9 €/ kg de aditivo

Los precios vienen dados en €/kg de aditivo. Para poder comparar todos los aditivos al mismo nivel, estos precios se convierten a €/m³ de gasóleo.

$$\text{Coste} \left[\frac{\text{€}}{\text{m}^3 \text{ gasóleos}} \right] = P \left[\frac{\text{€}}{\text{kg aditivo}} \right] \times \text{Concentración} \left[\frac{\text{mg aditivo}}{\text{kg gasóleo}} \right] \times \frac{1}{10^6} \left[\frac{\text{kg aditivo}}{\text{mg aditivo}} \right] \times \rho \text{ del gasóleo} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

(ec. 1)

Se toma como densidad media para los gasóleos 0,84 Kg/m³.

Para el aditivo de ejemplo:

Tabla2.4 Datos del coste de tratamiento para el aditivo de ejemplo.

| Concentración de aditivo (mg/kg) | Datos medios POFF (°C) | Mejora media del POFF (°C) | Coste(ficticio) (€/m ³) |
|----------------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 200 | -17 | 5,3 | 0,319 |
| 400 | -18 | 6,3 | 0,638 |
| 600 | -17 | 5,5 | 0,958 |

A continuación se representa la mejora del POFF (°C) frente a al coste (€/m³ gasóleos) para este aditivo.

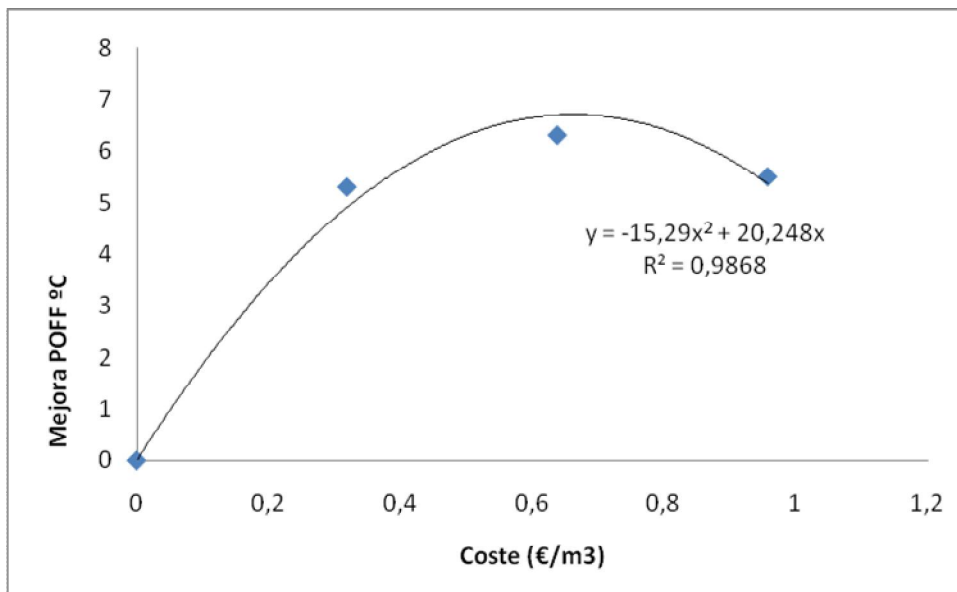


Figura 2.8 Mejora del POFF frente al coste de tratamiento para el aditivo de ejemplo.

De nuevo se repite este mismo cálculo para el resto de aditivos. A continuación se representa la gráfica correspondiente a los aditivo que representa una mayor y menor mejora del POFF.

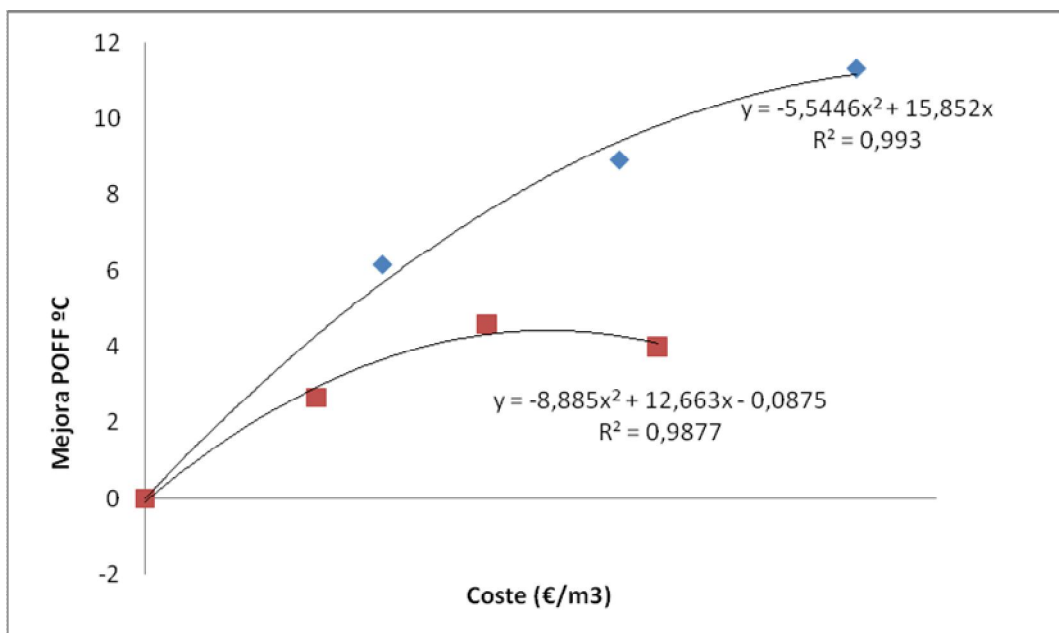


Figura 2.9 Mejora del POFF frente al coste de tratamiento para los aditivos que proporcionan un mejor y peor comportamiento.

Cabe remarcar, que conforme mayor es el precio del aditivo (€/kg de aditivo), mayor es el coste del tratamiento (€/m³ de gasóleo). Esto hace que para una concentración dada, al aumentar el precio, aumente el coste, y por tanto, se aplanen las curvas. En la gráfica anterior, aunque no pueden mostrarse los valore exactos, se aprecia que el aditivo que presenta un

mejor comportamiento, tiene también un precio superior. Por eso, los puntos que corresponden a 200, 400 y 600 ppm de aditivo están situados más a la derecha que para el caso del aditivo que se comporta peor.

Esto es relevante a la hora de comparar aditivos con un comportamiento muy similar en cuanto a eficacia. En estos casos, el precio hará que se diferencien las curvas eficacia-coste en mayor o menor medida.

Eficacia en la mejora de sedimentación de parafinas.

El siguiente paso en el proceso de selección consiste en medir la tendencia a la sedimentación de parafinas tras la adición de 400 ppm de cada uno de los aditivos. Para ello se utilizan dos gasóleos C sin FAME y dos gasóleos A con el 10% en FAME.

Como se explicado inicialmente, este ensayo requiere introducir las muestras 24 horas en un incubador a -4 °C. Transcurrido ese tiempo, se evalúa visualmente el volumen de parafinas precipitado, el volumen de gasóleo turbio y la fase que permanece clara. Acto seguido, se recoge la parte superior e inferior y se determina su POFF y PE.

En primer lugar se realiza este ensayo a los 4 gasóleos base, y se toma ese valor como punto de referencia a la hora de valorar la mejora obtenida.

A continuación, se preparan disoluciones a 400 ppm con los dos gasóleos C y los 2 gasóleos A. Y se repite el ensayo de sedimentación para los 15 aditivos.

Los resultados obtenidos para los gasóleos sin aditivar, así como para estos con el aditivo de ejemplo son los siguientes:

Tabla 2.5 Volúmenes de las distintas fases tras el enfriamiento.

| | | Volumen de parafinas precipitadas (ml) | Volumen de muestra turbia(ml) | Volumen de muestra clara (ml) |
|--------------------|-------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Sin Aditivo | GO 1 | 38 | 152 | 60 |
| | GO 2 | 120 | 90 | 40 |
| | GO 3 | 10 | 220 | 20 |
| | GO 4 | 40 | 190 | 20 |
| Con Aditivo | GO 1 | 110 | 140 | - |
| | GO 2 | 186 | 64 | - |
| | GO 3 | 40 | 210 | - |
| | GO 4 | 70 | 180 | - |

En la siguiente figura (Figura 2.10) se representan estos volúmenes gráficamente.

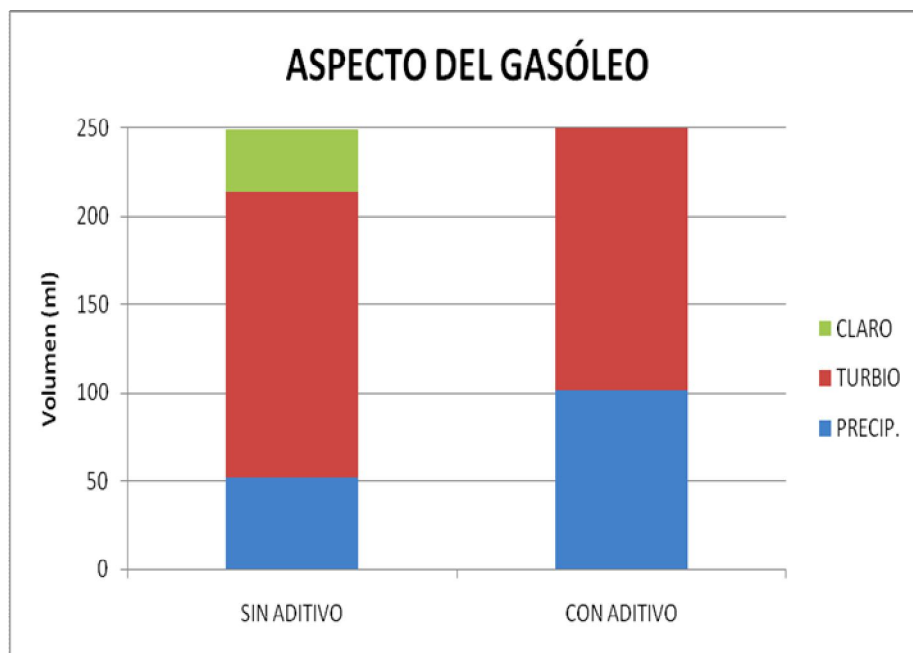


Figura 2.10 Aspecto del gasóleo con y sin aditivo tras el enfriamiento.

En el caso de un gasóleo sin aditivar, se observa en la parte inferior una fase precipitada, zona donde se encuentran las parafinas que han sedimentado. Por encima de esta fase, el gasóleo presenta cierta turbidez, debida a que aquí se encuentran las parafinas que han cristalizado pero sin llegar a precipitar. Por último, la fase superior permanece clara y libre de parafinas.

Cuando se añade el aditivo, lo que ocurre es que las parafinas cristalizan igualmente, pero forman cristales más pequeños, que, no sedimentan, o lo hacen en una proporción mucho menor. A diferencia del caso anterior, en la parte inferior no se observa un precipitado compacto, sino una región donde hay mayor concentración de parafinas. En el resto de parafinas cristalizadas se extienden hasta la parte superior del gasóleo, dando lugar a una fase turbia. Gracias a la acción del aditivo la diferencia entre la fase superior e inferior es menor, dando lugar a un comportamiento mucho más homogéneo del gasóleo.

Tras la observación visual, se procede a evaluar el POFF y el PE de la fase superior e inferior para las mezclas de cada aditivo con los cuatro gasóleos.

Tanto el POFF como en PE tienen valores más altos en la fase inferior. Esto se debe a que en esta zona se encuentran las parafinas que han precipitado, dando lugar a un peor comportamiento en frío. La zona superior, tiene un contenido en parafinas menor, por tanto presenta mejores características de comportamiento en frío, alcanzándose valores del POFF y PE inferiores.

A continuación se representan los datos de ΔPOFF y ΔPE medios correspondientes a los gasóleos antes de ser aditivados, y tras añadir el aditivo tomado como ejemplo.

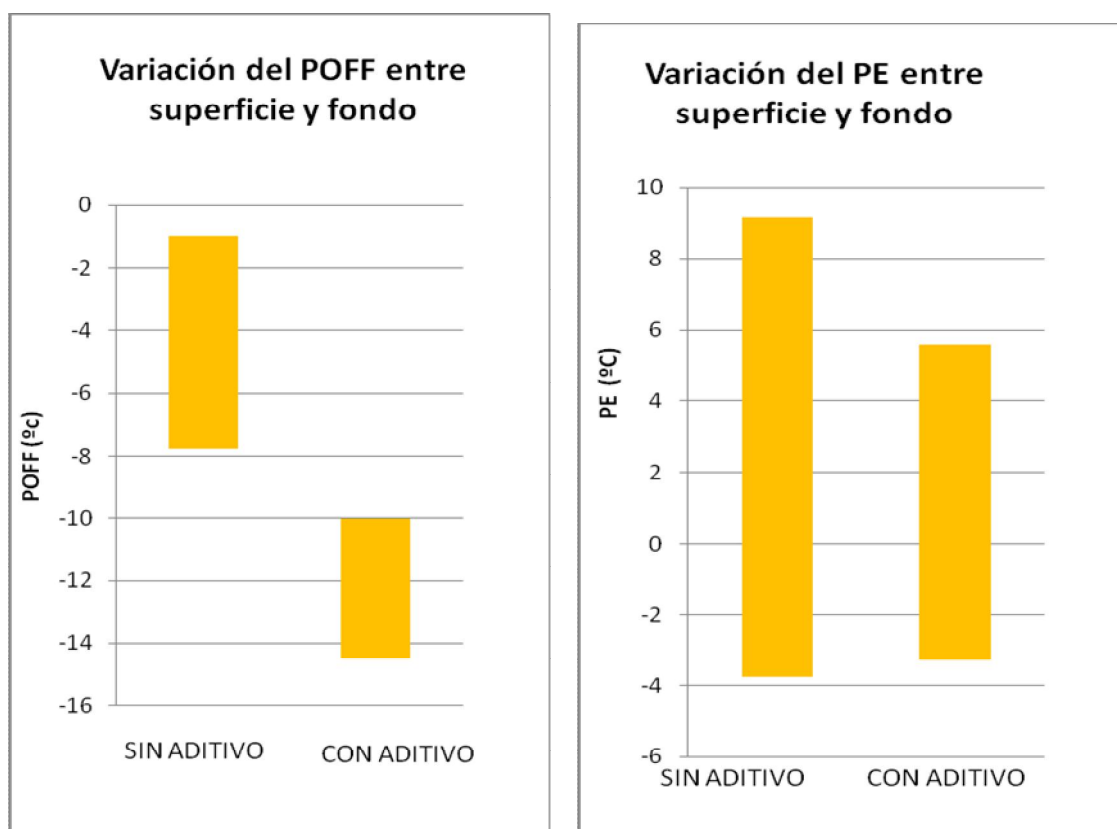


Figura 2.11 Variación del POFF y del PE tras el enfriamiento.

El límite superior de la banda corresponde al valor del POFF o del PE de la zona inferior de la probeta tras la sedimentación. El límite inferior recoge, en el caso del POFF el valor del gasóleo antes del enfriamiento, y en el caso del PE el valor que tiene la fase superior.

Tanto en la variación del POFF, como en la variación de PE, interesan:

Bandas cortas, ya que implica menores diferencias entre fases. Esto supone un comportamiento más homogéneo del gasóleo.

Situadas en la parte inferior, lo cual implica valores bajos de POFF y PE.

Se representa de nuevo los valores correspondientes a los aditivos que mejor y peor se comportan respecto a la sedimentación.

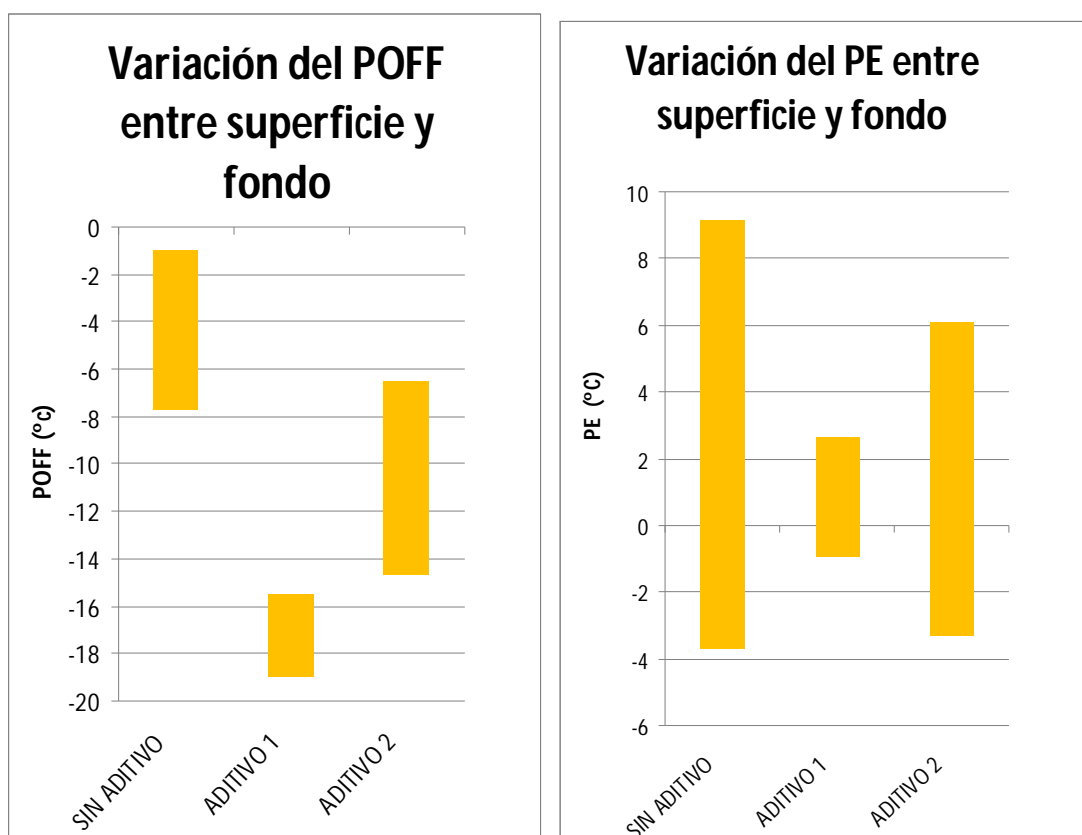


Figura 2.12 Variación del POFF y del PE tras el enfriamiento para el gasóleo sin aditivo y para el gasóleo con los aditivo que mejor y peor se comportan.

En ambas gráficas se observan grandes diferencias entre los aditivos que presentan un mejor y peor comportamiento en la sedimentación. El aditivo 1 no sólo consigue disminuir el POFF y el enturbiamiento significativamente, sino que también acorta la banda en gran medida. Por el contrario, el aditivo 2, disminuye los valores del POFF y PE algunos grados, pero no logra aminorar las diferencias entre las fases. Se puede concluir, que el aditivo 1 presenta una gran eficacia en la inhibición de la sedimentación, mientras que el aditivo 2 presenta una eficacia reducida en este aspecto.

El resto de aditivos tienen valores intermedios dentro de estos límites.

Otra forma de interpretar los resultados de este ensayo, es representando la variación del POFF frente a la variación del punto de enturbiamiento. De este modo, se observa de forma más gráfica la mejora experimentada con cada aditivo frente al gasóleo base sin aditivar.

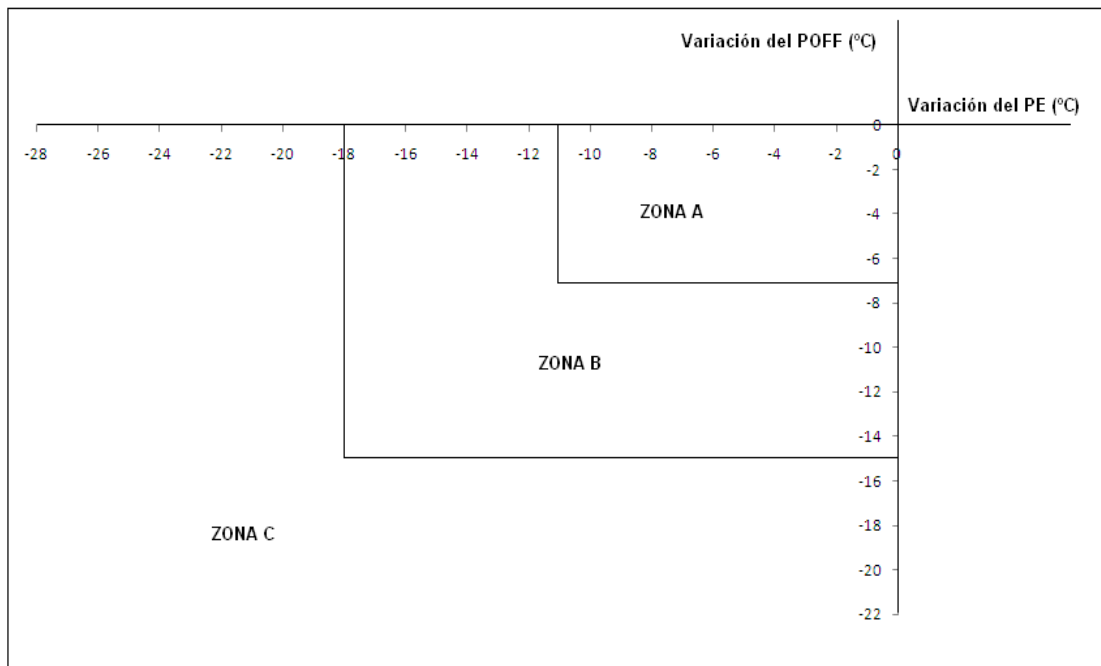


Figura 2.13 Variación del POFF frente a variación del PE tras el enfriamiento.

Existen distintas zonas de calidad, que se corresponden con el comportamiento del gasóleo respecto a la sedimentación:

- A: Las parafinas no sedimentan o lo hacen en pequeña proporción.
- B: La mayoría de las parafinas precipitan, y el resto quedan en suspensión. Las características físicas se degradan y la separación entre las dos fases se hace mayor.
- C: Todas las parafinas han sedimentado. Hay una degradación importante de las características físicas de la parte inferior, y por tanto, un comportamiento en frío muy malo.

Se representa la variación del POFF frente a la variación del PE para el aditivo de ejemplo, así como para los aditivos que mejor y peor se comportaban (Figura 2.14).

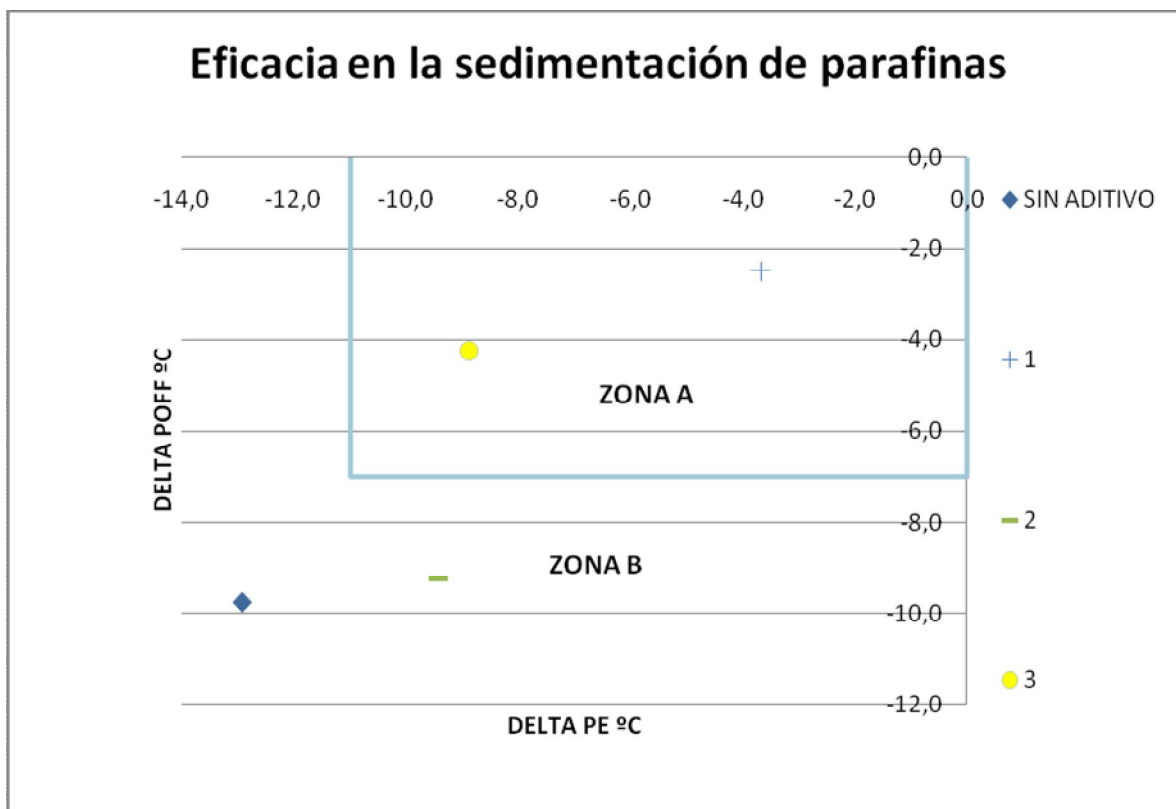


Figura 2.14 Variación del POFF frente a variación del PE tras el enfriamiento para el gasóleos sin aditivo y para 3 ejemplos.

Inicialmente se partía del gasóleo sin aditivo, el cual se encontraba en la zona B de calidad. Al añadir los distintos aditivos se experimente una mayor o menor mejora. La tendencia general es desplazar los puntos en dirección al origen, punto que representaría una variación nula de los valores, tanto de POFF, como de PE, tras el enfriamiento. La mayoría de los aditivos, consiguen que los gasóleos mejoren lo suficiente para entrar en la zona A de calidad. Este es el caso de los aditivos 3, el que se ha utilizado como ejemplo, y 1, aquel que presenta la mayor mejora en la sedimentación. Sin embargo, algunos aditivos, como el 2, el aditivo con pero comportamiento en la inhibición de la sedimentación, no consiguen que se llegue a la zona A.

Efectos secundarios

Las pruebas que se van a llevar a cabo para evaluar los posibles efectos secundario son:

- Tendencia a la formación de emulsiones
- Tendencia al bloqueo de filtros
- Incompatibilidad con otros aditivos
- Operabilidad

Los efectos secundarios se van a realizar a la concentración de uso, que es aquella que consigue una disminución de 5°C en el POFF, y a 600 ppm, que es la concentración más desfavorable.

Entre los posibles aditivos, la concentración que proporciona una mejora de 5°C varía de unos a otros notablemente. Los más eficaces, logran mejoras del POFF de 5°C a concentraciones cercanas a los 200 ppm. Con el fin de tener unas gráficas más ajustadas a esa región, se realiza el ensayo de POFF a todos los aditivos a las concentraciones de 100, 200 y 400 ppm.

De nuevo se representan las gráficas correspondientes a los aditivos que proporcionan una mayor y menor eficacia en la disminución del POFF. Las gráficas para el resto de aditivos se encuentran comprendidas en esa región.

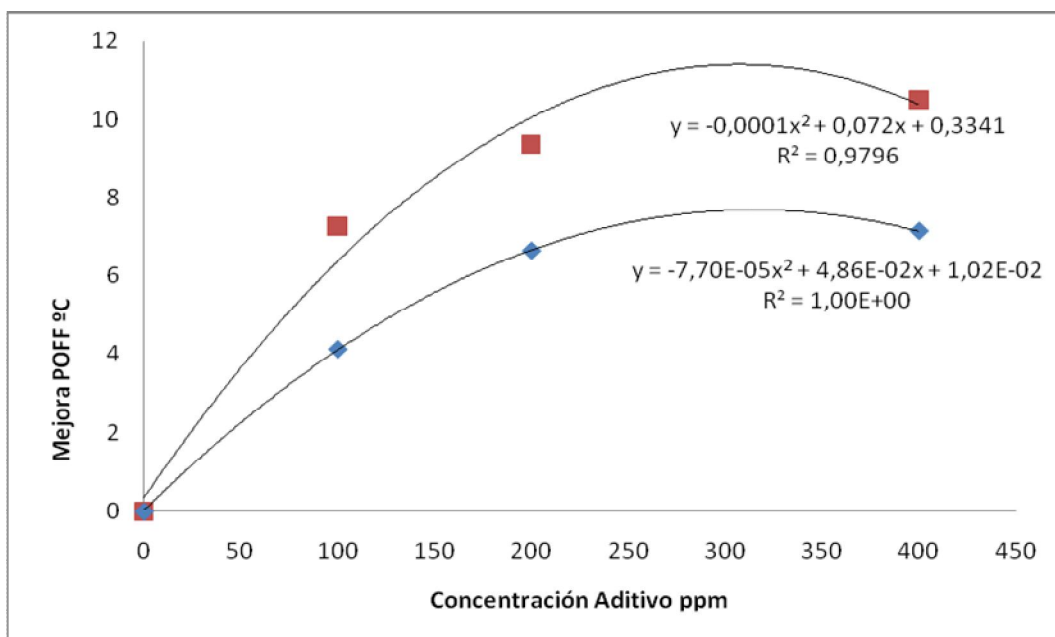


Figura 2.15 Mejora del POFF frente a la concentración de aditivo añadida para los aditivos con mejor y peor comportamiento.

A partir de estas nuevas gráficas, se obtienen las concentraciones que proporcionan una mejora del POFF de 5°C. Esta será la concentración establecida como concentración de uso, y utilizada de aquí en adelante, para realizar las pruebas que determinen los posibles efectos secundarios.

Tendencia a la formación de emulsiones

Mediante este ensayo se evalúa la capacidad del gasóleo para romper la emulsión formada con el agua. Los parámetros que definen la capacidad antiemulsionante del gasóleo son:

1. Tiempo de inicio de ruptura de la emulsión. Se considera como inicio de ruptura el instante en que decanta la primera capa de agua, es decir, la emulsión se separa del fondo de la probeta.
2. Turbiedad de la fase orgánica a los 30 minutos de establecerse la emulsión (escala de 0 a 100). Se determina con el turbidímetro del equipo para el cálculo del índice de separación de agua.

El procedimiento seguido consiste en añadir 20 ml de una disolución tampón de fosfato, y 80 ml del combustible a evaluar en una probeta de 100 ml. Se agita la probeta durante 2 minutos con una frecuencia de 2 a 3 agitaciones por segundo. Inmediatamente, se coloca la probeta sobre una superficie libre de vibraciones y se mide el tiempo de inicio de ruptura de la emulsión. Transcurridos 30 minutos se toma una muestra de la parte superior de la probeta y se mide la turbiedad del combustible. El 0 indica muestra completamente turbia y el 100 muestra completamente clara.

Se realiza este ensayo a los 15 aditivos a la concentración de uso de cada uno y 600 ppm. También se realiza este ensayo al gasóleo base para tener una referencia.

A continuación se muestran los valores para el aditivo que presenta un comportamiento más favorable, y para aquel más desfavorable (Figuras 2.16 y 2.17).

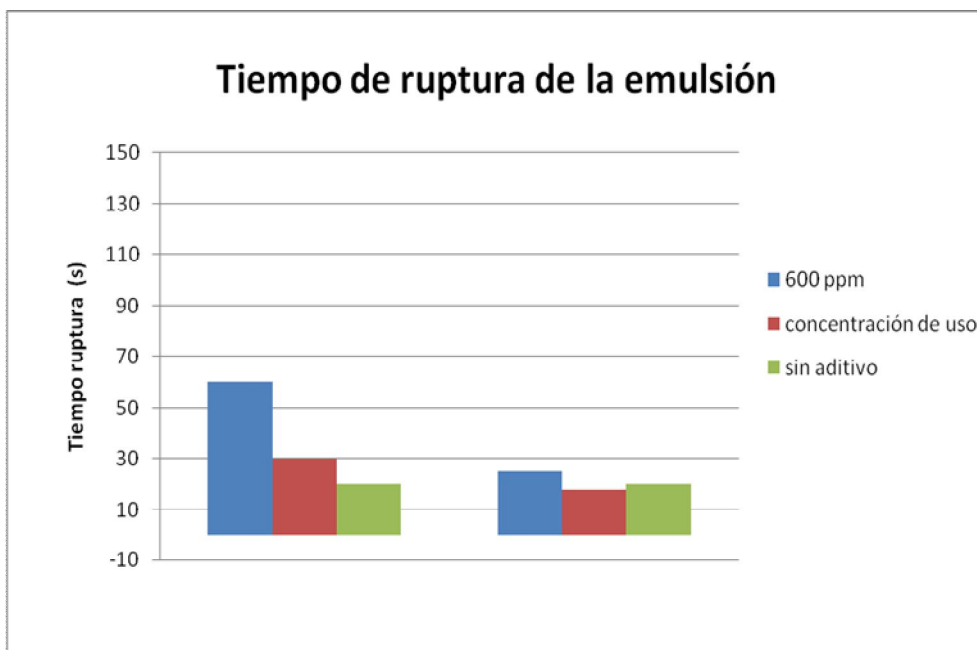


Figura 2.16 Tiempo de ruptura de la emulsión para los aditivos que presentan un mayor y un menor tiempo.

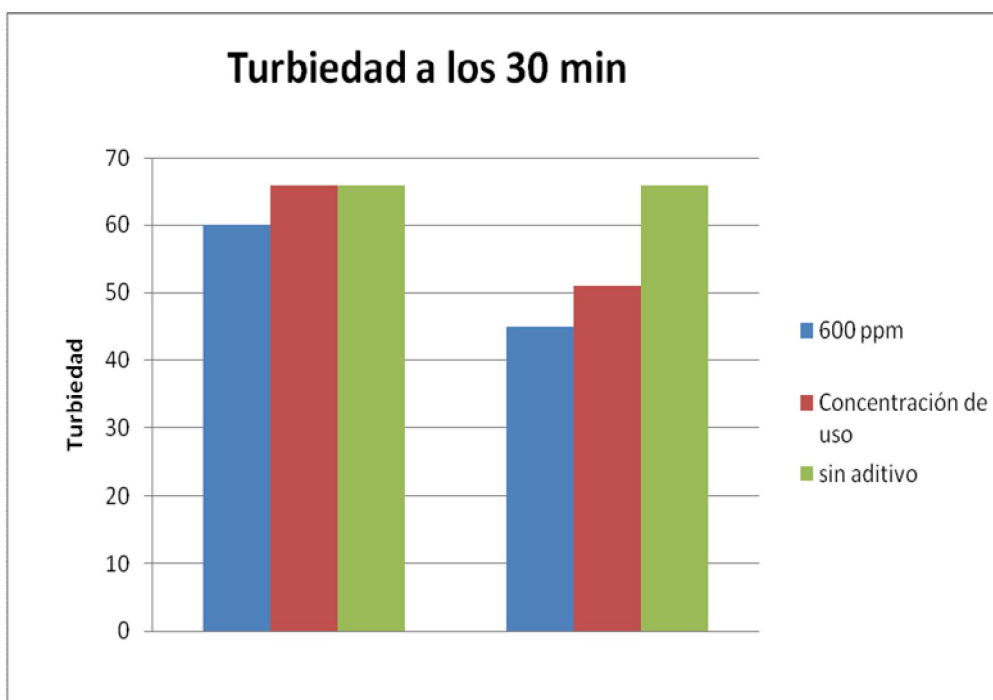


Figura 2.17 Turbiedad a los 30 minutos para los gasóleos con mayor y menor tendencia a la formación de emulsiones.

La figura 2.17 muestra la turbiedad a los 30 minutos, siendo el cero completamente turbio y el 100 completamente claro.

El aditivo con un peor comportamiento, presenta valores algo superiores de turbiedad y tiempo de ruptura de la emulsión, aunque estos valores no suponen un gran empeoramiento respecto al gasóleo base. Esto permite concluir que ninguno de los aditivos restantes ocasiona grandes problemas de emulsibilidad.

FBT

El ensayo del FBT (Filter Blocking Tendency), permite evaluar la tendencia de un combustible al bloqueo de filtros debido a la precipitación de ciertos compuestos (explicado con más detalle en la segunda parte del proyecto).

Se realiza el ensayo del FBT a todos los aditivos a la concentración de uso y a 600 ppm:

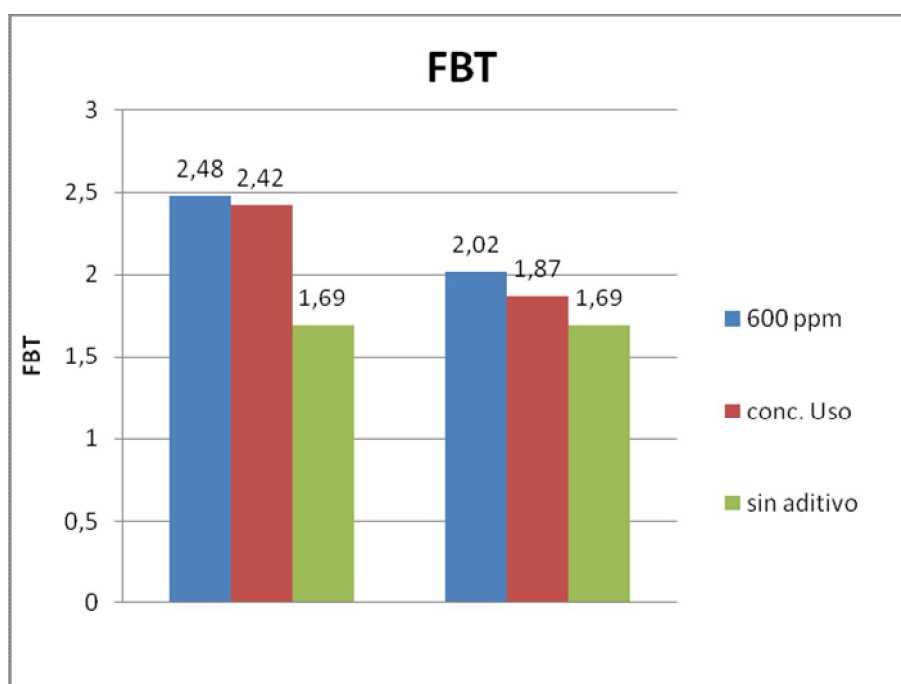


Figura 2.18 Tendencia al bloqueo de filtros (FBT) para los aditivos que mejor y peor se comportan.

En base a los resultados obtenidos para el caso más favorable, se puede concluir que todos los aditivos empeoran algo el FBT, tanto para la concentración de uso, como para 600 ppm. Este aumento en la tendencia al bloqueo de filtros, va desde unas décimas en el mejor de los casos, hasta casi una unidad en el caso más desfavorable.

Compatibilidad con otros aditivos

Además del aditivo de frío, a los gasóleos se les añade un aditivo multifunción para mejorar ciertas propiedades, que pueden resumirse en:

Mejora la calidad de ignición del gasóleo.

Mantiene limpios los inyectores.

Protege de la corrosión al sistema de alimentación del motor.

Disminuye la tendencia a la formación de espuma y, en consecuencia, las salpicaduras durante el repostamiento, facilitando el completo llenado del depósito y disminuyendo el tiempo de operación en las estaciones de servicio.

Es necesario estudiar si este aditivo provoca algún tipo de interacción con el aditivo de frío. Para ello, se prepara una disolución aditivando el gasóleo con 600 ppm del aditivo de frío y 400 ppm del aditivo multifunción. A continuación se realiza el ensayo del FBT y se comparan los resultados obtenidos aditivando sólo con 600 ppm del aditivo de frío y tras aditivar con ambos.

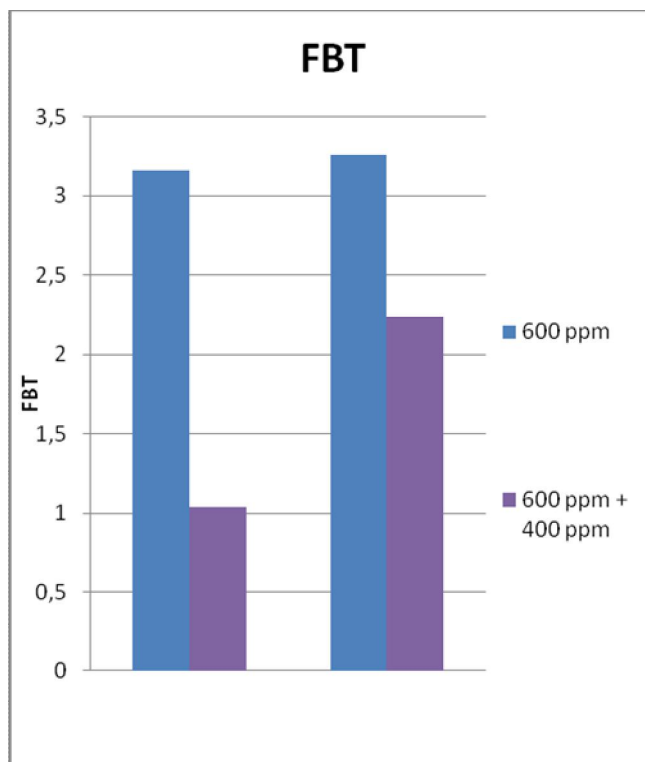


Figura 2.19 Tendencia al bloqueo de filtros (FBT) para los aditivos que experimentan una mayor y menor mejora con el aditivo multifunción.

No se produce, en ningún de los caso, una interacción entre ambos aditivos que de lugar a un mal comportamiento en el bloqueo de filtros. Para todos ellos, el comportamiento mejora tras incorporar el aditivo multifunción. Como se aprecia en la figura, la mejora es de una unidad aproximadamente en el peor de los casos, y algo superior a dos unidades en la situación más favorable.

Operabilidad

El aditivo de frío es incorporado en distintos puntos de la red de distribución de combustible, donde se mezcla con el gasóleo en la concentración establecida. Para que se mezcle homogéneamente es necesario que tenga una cierta temperatura, por lo que se almacena en tanques provistos de una camisa calefactora a unos 40 °C. Además de esta medida, se necesita que los gasóleos tengan unas propiedades de manejabilidad adecuadas. Para garantizar esto se mide la fluidez crítica.

La fluidez crítica o punto de vertido es la temperatura más baja a la cual se observa movimiento en una muestra determinada bajo las condiciones de ensayo.

El ensayo consiste calentar una muestra de aditivo hasta una temperatura de 45°C, para posteriormente ir enfriándola gradualmente. A intervalos de 3 °C se comprueba si la muestra fluye, repitiendo este proceso hasta encontrar el punto a partir del cual no se aprecia movimiento alguno de la muestra.

La fluidez crítica para los aditivos que participan en este proceso toma valores entre 0 °C en el caso del aditivo con mejores propiedades de fluidez, hasta la temperatura de 24 °C en el peor de los casos.

En todos los casos presentan un margen suficiente para poder aditivar apropiadamente a 40 °C, aunque fluideces críticas altas podrían ocasionar alguna dificultad en su transporte y manipulación.

2.4 Conclusiones

Una vez realizados los ensayos anteriormente descritos, y recopilando todos los datos correspondientes a los quince aditivos, se realiza un estudio comparativo atendiendo a los siguientes criterios.

- Eficacia en la disminución del POFF.

Se comparan las concentraciones necesarias para conseguir una mejora de 5 °C en el POFF, así como el coste (€/kg) que supondría el tratamiento con cada aditivo a esa concentración.

También se compara la eficacia en la reducción del POFF de cada uno de los posibles aditivos a seleccionar, con la eficacia que proporciona el aditivo actual a su concentración de uso (280 ppm). Igualmente se calcula el coste de tratamiento (€/m³) para la concentración resultante en cada caso.

- Eficacia en la sedimentación de parafinas.

Se comparan los datos de variación de POFF y variación de PE obtenidos para cada aditivo, y se analiza la mejora obtenida con cada uno de ellos respecto a los valores del gasóleo sin aditar.

- Efectos secundarios.

Se indica, para cada aditivo, los posibles problemas que podría presentar el uso del mismo. También se indican las ventajas que supone el tratamiento con cada aditivo frente al resto.

Debido a motivos de confidencialidad no pueden hacerse públicos estos datos, pero se muestra, como ejemplo, la tabla donde se recogen todos los resultados (Figura 2.20).

Todos estos ensayos han sido realizados por la autora del presente proyecto. Una vez se recopilaron los datos, la decisión fue tomada bajo la supervisión del subdirector de calidad de CLH. Para ello, se evalúa la eficacia de cada aditivo en la disminución del POFF, descartando los que presenten un peor comportamiento, así como una peor relación eficacia-coste. A continuación se valora la eficacia en la sedimentación de parafinas, ya que no sólo es importante una mejora del POFF elevada, sino también lograr que esta mejora sea homogénea para toda la muestra en condiciones de baja temperatura. Por último se analizan las propiedades en las que el uso del aditivo supone una mejora adicional, así como aquellas en las que conlleva algún tipo de deterioro. Basándose en toda la información anterior se toma la decisión final.

| ADITIVO | Eficacia en la mejora de 5°C en el POFF | | Eficacia respecto a la mejora obtenida con el aditivo actual | | Eficacia en la inhibición de la sedimentación de parafinas | | OTRAS MEJORAS | OTRAS DESVENTAJAS |
|---------|---|------------------------------|--|-------------------------------|--|----------------|---------------|-------------------|
| | Concentración necesaria (ppm) | Coste del tratamiento (€/kg) | Concentración necesaria (ppm) | Concentración necesaria (ppm) | ΔPOFF medio (°C) | ΔPE medio (°C) | | |
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | |

Figura 2.20 Tabla resumen con los criterios para la elección del aditivo de frío.

3. SEGUNDA PARTE: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN EL BLOQUEO DE FILTROS

3.1 Introducción

En los últimos años ha aumentado el uso de biocombustibles en el sector automovilístico. Para poder utilizar aceites vegetales en los motores actuales es necesario convertirlos en compuestos de características y comportamiento asimilables a los combustibles tradicionales. La forma de efectuar esta conversión es mediante una transformación química que convierta los aceites (triglicéridos) en compuestos similares a los presentes en los gasóleos (ésteres). Los productos resultantes de esta reacción de transesterificación son los FAMES.

Recientemente, ha habido algunos casos de colmatación de filtros en gasóleos con biodiesel. Una posible causa de este problema, son los monoglicéridos saturados. Estas sustancias, debido a su baja solubilidad en el gasóleo, y a su elevado peso molecular, forman unas ceras que precipitan y quedan retenidas en los filtros, provocando el bloqueo de estos.

Los FAMES, dependiendo de su procedencia, así como de las condiciones del proceso de esterificación, contienen una mayor o menor cantidad de monoglicéridos saturados.

La figura 3.1 muestra el contenido ácidos grasos saturados en los distintos aceites de los cuales proviene el biodiesel.

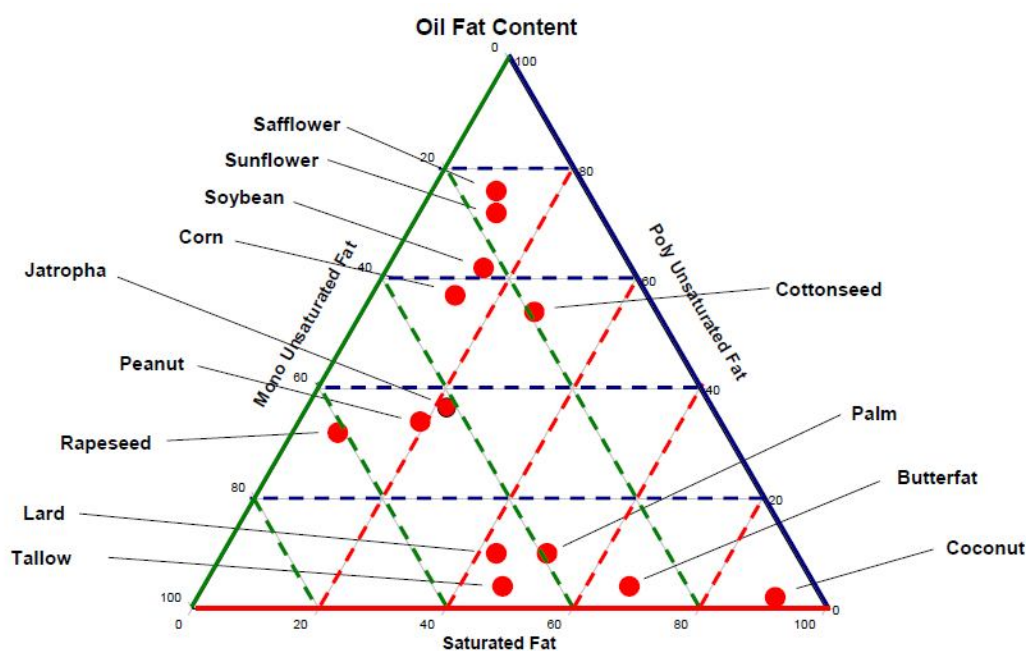


Figura 3.1 Porcentaje de ácidos saturados, mono- y poliinsaturados para los distintos aceites.

3.2 Métodos y materiales

Los dos ensayos principales que se llevan a cabo en esta parte del proyecto son:

- Determinación del contenido en monoglicéridos saturados
- Determinación de la tendencia al bloqueo de filtros

3.2.1 Determinación del contenido en monoglicéridos saturados

Para evaluar la influencia que el contenido en monoglicéridos saturados ejerce sobre los filtros, se toman una serie de gasóleos de distinta procedencia con un contenido en FAME entre el cero y el cinco por ciento. Se analiza su contenido exacto en FAME por espectroscopía infrarroja y se analiza su contenido en monoglicéridos mediante cromatografía de gases según la norma española UNE-EN 14105.

Esta norma es válida para analizar el contenido en monoglicéridos en FAMEs puros. Si se aplica el mismo método para gasóleos con FAME, las interferencias en el cromatograma resultante son muy grandes. Esto es debido a la presencia de algunos picos del gasóleo en la región correspondiente a los monoglicéridos saturados. Al encontrarse los monoglicéridos en concentraciones inferiores a 100 ppm, los picos quedan totalmente eclipsados por los del los gasóleos, impidiendo su detección. Por este motivo, es necesario realizar un proceso de extracción a los gasóleos para retener el FAME que contienen.

Actualmente no hay ningún procedimiento especificado para este fin, ya que no es un ensayo que se realice de forma habitual en este laboratorio. Es, por tanto, necesario poner a punto un método para dicho fin. Tras una serie de pruebas de extracción, probando con disolventes con distintas polaridades, se el procedimiento óptimo se obtiene tras la elución con hexano primero, y con dietil éter posteriormente. La separación se realiza por cromatografía líquida en columna de sílice.

El método final puesto a punto para dicha extracción queda descrito en el Anexo V (Anexo V. Método para la separación del FAME y detección de monoglicéridos saturados).

3.2.2 Determinación de la tendencia al bloqueo de filtros

Para medir la tendencia al bloqueo de los filtros se realiza el ensayo del FBT (Filter Blocking Tendency). Mediante este método se mide el bloqueo de filtros debido a la precipitación de ciertos compuestos. El problema es que dependiendo de la historia térmica de la muestra, puede que algún compuesto, como es el caso de los monoglicéridos, se encuentre precipitado

o bien que esté disuelto en el gasóleo. Para poder comprar muestras sin que esto influya, se realiza un tratamiento térmico denominado Cold Soak.

Método Cold Soak

Este método describe el proceso de acondicionamiento de la muestras para borrar su historia térmica. Para ello, se mantiene a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas en un incubador; pasado este tiempo se saca la muestra y deja enfriar hasta temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente). En este punto se valora el aspecto de la muestra. Para ello, se introduce una varilla de vidrio en el vaso de precipitados y se hace girar suavemente. Se observa si hay partículas precipitadas, las cuales se levantarían del fondo, o bien partículas en suspensión, las cuales se verían girar. También se observa si hay turbidez en la muestra o presencia de sobrenadante, que es una irisación o un ligero velo de partículas flotando en la superficie. Seguidamente se introduce de nuevo en el incubador y se mantiene a $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas. Finalmente se deja atemperar en un ambiente de unos $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este punto se vuelve a evaluar la muestra como se ha explicado anteriormente, y esta evaluación es la que se utiliza para clasificar la muestra según su aspecto, utilizando la siguiente tabla clasificatoria:

Tabla 3.1 Clasificación Aspecto (CA) de los gasóleos.

| | |
|------------|--|
| 0 | Transparente y brillante. Ausencia total de partículas en suspensión o precipitadas. Ausencia de sobrenadante |
| 0.5 | Ligera turbidez o pequeñas partículas en suspensión o precipitadas. Ausencia de sobrenadante. |
| 1 | Turbidez o partículas en suspensión o precipitadas. Presencia de sobrenadante. |
| 2 | Gran turbidez o gran volumen de partículas en suspensión o precipitadas o en paredes (> 75% cubierto). Sobrenadante (> 75% superficie). |

Determinación de la tendencia al bloqueo de filtros (IP 387/07)

Este método se utiliza para la determinación de la tendencia al bloqueo de filtros de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) y mezclas de estos con gasóleos.

El procedimiento llevado a cabo consiste en pasar la muestra a analizar a través de un medio filtrante especificado y vigilar la caída de presión en el filtro y el volumen de combustible que atraviesa el medio filtrante hasta alcanzar una presión de 105 Kapp o hasta que se filtran 300 ml de muestra.

En primer lugar, se agita la muestra durante 120 ± 5 s y se deja reposar 300s. A continuación, se vierten unos 350 ml en un vaso de precipitados y se comprueba que la temperatura de la muestra está entre 15 y 25 °C antes de comenzar el ensayo. Se introduce el tubo de aspiración de la bomba y se ajusta el caudal a $20 \text{ ml/min} \pm 1 \text{ ml/min}$. Una vez se ha ajustado el caudal, se coloca el vaso de ensayo de recogida y se comienza a aspirar con la bomba. Se anota la presión y la temperatura inicial, tomando ambos valores a los 20 s de comenzar la aspiración. Si la presión inicial no está entre 7 y 40 KPa, se para el equipo y se comprueba el montaje en busca de algún fallo.

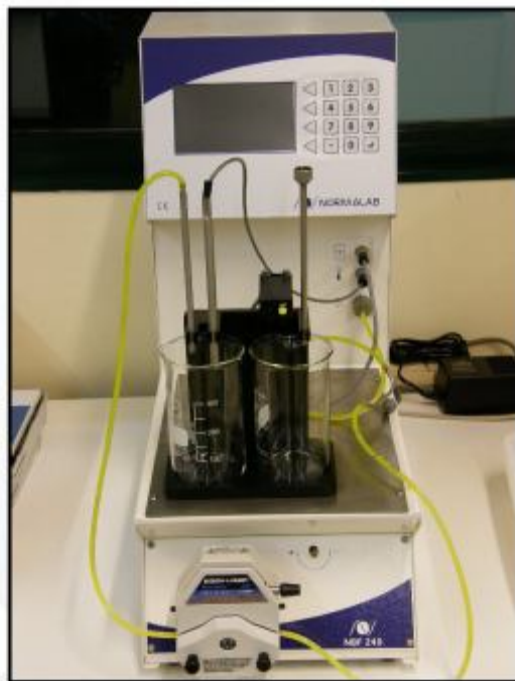


Figura 3.2 Equipo FBT

Si durante el filtrado se alcanza la presión de 105 KPa, el equipo se detiene, y en ese caso se anota el volumen filtrado hasta alcanzar esa presión, así como el valor del FBT que proporciona el equipo, calculado con la siguiente ecuación:

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

Donde v es el volumen de muestra en ml, que se ha filtrado cuando se alcanza la presión de 105 KPa.

En caso de que no se alcance la presión de 105 KPa, el equipo se detiene cuando se hayan filtrado 300 ml de muestras, y se anota la presión máxima alcanzado, así como el valor del FBT calculado con la ecuación:

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

Donde P es la presión máxima obtenida cuando se han filtrado 300 ml de muestra, en KPa.

3.3 Procedimiento

En esta parte del proyecto el objetivo es estudiar la influencia de los monoglicéridos saturados en el bloqueo de los filtros. Para ello se realiza la prueba del FBT a distintos gasóleos comerciales de diferente procedencia con un porcentaje de gasóleo comprendido entre el 0 y el 5%, según el procedimiento explicado anteriormente.

Seguidamente, se determina el contenido en FAME de estos gasóleos mediante espectroscopía infrarroja, siguiendo la norma UNE-EN 14078 para la determinación del contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) de los destilados medios.

Posteriormente, se realiza la extracción del FAME por cromatografía en columna de sílice.

Una vez se ha extraído el FAME, se analiza el contenido en monoglicéridos saturados mediante cromatografía de gases.

3.4 Resultados y conclusiones

Ensayo FBT

Los resultados del ensayo del FBT para los 6 gasóleos seleccionados son los siguientes:

Tabla 3.1 Resultados del ensayo del FBT para los seis gasóleos.

| Muestra | FBT "Cold Soak" |
|---------|-----------------|
| A | 1,17 |
| B | 3,88 |
| C | 2,69 |
| D | 1,12 |
| E | 1,56 |
| F | 1,94 |

La legislación vigente no limita el valor del FBT. Sin embargo investigaciones recientes sobre este tema, han determinado que:

Valores del FBT inferiores a 2 no suponen ningún problema de bloqueo de filtros.

Con valores entre 2 y 3 no hay evidencias claras, pero podrían dar problemas.

Valores del FBT superiores a 3, suponen un riesgo.

Dentro de los seis gasóleos que se han analizado, uno de ellos presenta un valor del FBT superiores a dos unidades, estando por tanto en la zona cuestionable. Y sólo uno de los gasóleos tiene un valor superior a 3 unidades, encontrándose en la zona de riesgo.

Determinación del contenido en monoglicéridos saturados

Los resultados que se obtienen mediante la cromatografía de gases son los siguientes.

Tabla 3.2 Resultados del FBT y contenido en monoglicéridos saturados (ppm en FAME).

| Muestra | Contenido FAME (%) | Monoglicéridos saturados en el FAME (% m/m) | Monoglicéridos saturados en el FAME (ppm) |
|---------|--------------------|---|---|
| A | 3,5 | 0,052 | 520 |
| B | 4,4 | 0,146 | 1460 |
| C | 4,0 | 0,119 | 1190 |
| D | 0,9 | 0,119 | 1190 |
| E | 4,4 | 0,064 | 640 |
| F | 5 | 0,08 | 800 |

El resultado del contenido de monoglicéridos saturados viene dado por el equipo de cromatografía en porcentaje en masa en el FAME, ya que lo que se pincha en la columna es el FAME extraído en cada caso. Cada gasóleo tiene un determinado porcentaje en FAME, por lo que a partir de este dato se calculan los ppm de monoglicéridos saturados en el gasóleo mediante la siguiente ecuación (ec. 2):

$$\text{Conc.monoglicéridos en el gasóleo [ppm]} = \text{ppm en FAME} \left[\frac{\text{mg monoglicéridos}}{\text{kg FAME}} \right] \times \% \text{ FAME} \left[\frac{\text{kg FAME}}{\text{Kg gasóleo}} \right]$$

(ec. 2)

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3.3 Resultados del FBT y contenido en monoglicéridos saturados (ppm en gasóleo).

| Muestra | Contenido FAME (%) | FBT "Cold Soak" | Monoglicéridos saturados (ppm en GOA) |
|---------|--------------------|-----------------|---------------------------------------|
| A | 3,5 | 1,17 | 18 |
| B | 4,4 | 3,88 | 64 |
| C | 4,0 | 2,69 | 47 |
| D | 0,9 | 1,12 | 11 |
| E | 4,4 | 1,56 | 28 |
| F | 5 | 1,94 | 40 |

A continuación se representa el valor del FBT obtenido frente al contenido de monoglicéridos saturados.

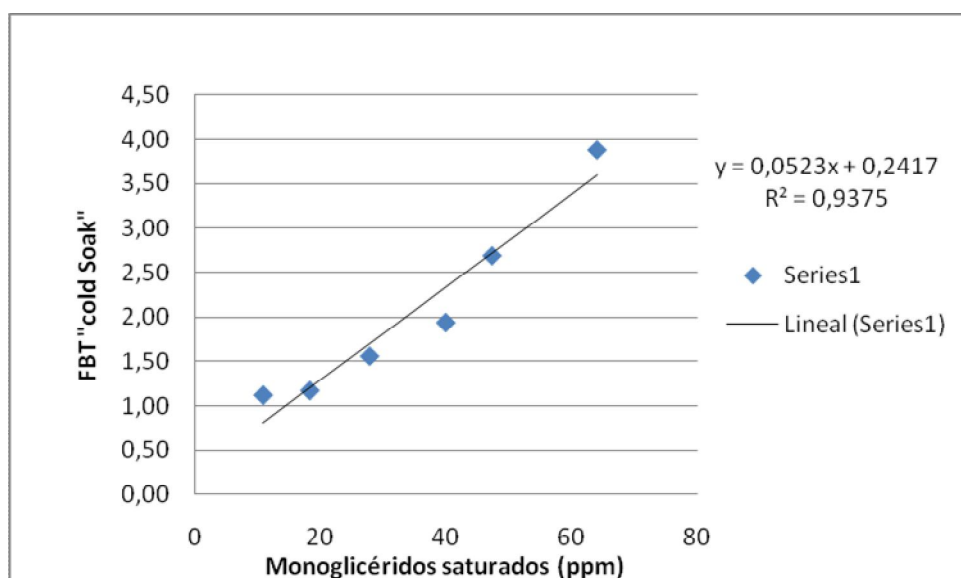


Figura 3.3 FBT frente al contenido de monoglicéridos saturados.

Se observa una clara tendencia de aumento del valor del FBT conforme aumenta el contenido en monoglicéridos saturados. Este estudio prueba la influencia de los monoglicéridos saturados en el bloqueo de los filtros.

3.5 Trabajo futuro

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que, los monoglicéridos saturados causan problemas de filtrabilidad si se encuentran presentes en los biocombustibles a altas concentraciones. Por tanto, una medida para evitar futuros problemas de colmatación de filtros podría ser la determinación del contenido de monoglicéridos saturados.

Además de estos componentes, se cree que, aunque en menor proporción, podrían tener alguna influencia en el bloqueo de los filtros los esterol glucósidos, compuestos también presentes en el biodiesel.

Estos compuestos se forman como resultado de la saponificación de los esterol glucósidos esterificados, presentes en los aceites vegetales en concentraciones cercanas a los 100 ppm. Su concentración final en los gasóleos sería de tan solo algunos ppm, sin embargo debido a su elevado peso molecular, podrían dar lugar a precipitados que se sumasen al problema de colmatación de los filtros.

Los futuros estudios relacionados con este tema, se centran en buscar algún tipo de relación entre la presencia de esterol glucósidos y su combinación con los monoglicéridos saturados con el bloqueo de filtros.

4. ANÁLISIS DE ERRORES

- Ensayo del POFF: Para este ensayo los resultados se muestran sin ninguna cifra decimal. Esto se debe a que el equipo enfría disminuyendo la temperatura en intervalos de 1°C, por tanto los valores que proporciona son enteros.

Además hay que tener en cuenta que el ensayo del POFF, para el rango de temperaturas en el que se está trabajando, tiene una reproducibilidad que va de 3 a 5 °C, y una repetibilidad de 1 °C.

- Ensayo del PE: En este caso el enfriamiento se produce en intervalos de 0,1 °C, por lo que los resultados proporcionados por el equipo tienen una cifra decimal.

Para ese ensayo, la reproducibilidad para mezclas de gasóleo con FAME es de 2.2 y la repetibilidad es de 0,7.

- Las concentraciones que se extraen de las gráficas, expresadas en ppm, no se dan con ninguna cifra decimal, ya que los valores con los que se trabaja a la hora de preparar las disoluciones son valores enteros.
- Por último cabe destacar que puede haber algún error sujeto al ajuste de las regresiones en las gráficas de mejora de POFF frente a concentración de aditivo o a cose del tratamiento. Las ecuaciones a las que se ajustan son polinómicas, y las regresiones resultantes son superiores 0,97 en todos los casos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Bagby M.O.; Dunn R.O.** *Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends*. Journal of the American Oil Chemists Society, JAOCS, Vol. 72, No. 8 (1995).
- [2] **Datschefski G.; Lewis C.; Walters M.C.** *Strategic Review of Jet Fuel Specification Requirements*. DERA SP-101. 1997.
- [3] **Davies B.; Denecker V.** *FAME Cold Flow Properties. The Challenges of Measurement*. April 2008.
- [4] **Dejean F.; Griffon H.; Lacoste F.; Rouquette C.** *Quantification of free and esterified steryl glucosides in vegetable oils and biodiesel*. Eur.J.Lipid Sci. Technol. 2009, 111, 822-828.
- [5] **García Camús J.M.; García Laborda J.A.** *Biocombustibles líquidos: biodiésel y bioetanol*. Informe de vigilancia tecnológica.
- [6] **Gómez Cuenca F.** *Biocombustibles*. Cuadernos de energía nº27, febrero 2010.
- [7] **Heck D. A.; Thaeler J.; Howell S.; Hayes J.A.** *Quantification of the Cold Flow Properties of Biodiesels Blended with ULSD*.
- [8] **Hirao O; Pefley R.K.** *Present and future automotive fuels. Performance and exhaust clarification*. Wiley Interscience publication, 1988. ISBN 0-471-80259-X.
- [9] **Huang C.; Willson D.** *Improving the cold flow properties of biodiesel*. 91 st AOCS' Annual Meeting San Diego. California. April 26, 2000.
- [10] **Riazi M.R.** *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM international, 2003. ISBN 0-8031-3361-8.
- [11] **Schumacher L.G.; Wetherell w.; Fisher J.** *Cold flow properties of biodiesel and its blends with diesel fuel*
- [12] **Shah R. J.; Westbrook S. R.** *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*. George E. Totten. ASTM International. ISBN 0-8031-2096-6
- [13] *Biocombustibles. Una perspectiva global*. CLH, Dirección de Calidad. Madrid, Julio 2009.
- [14] ASTM International. Standard Test Method for Water Reaction of Aviation Fuels. ASTM D1094 - 07
- [15] ASTM International. Determinación de la tendencia a la sedimentación de destilados medios. Método de almacenamiento en frío. NF M-07-085/95
- [16] Determinación de la tendencia al bloqueo de filtros. IP 387/07.

- [17] AENOR. Determinación de FAME en gasóleos. UNE-EN 14078.
- [18] AENOR. Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío. Norma UNE-EN 116.
- [19] AENOR. Determinación del punto de enturbiamiento. Norma UNE-EN 23015.
- [20] AENOR. Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos: norma española. UNE-EN 14105.
- [21] AENOR. Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico de ácido linolénico. UNE-EN 14103.
- [22] ASTM International. Fluidez crítica de productos petrolíferos. ASTM D 97-09.
- [23] <http://www.canolacouncil.org/canola_oil_for_healthy_cooking.aspx>
- [24] Grupo CLH: <http://www.clh.es/GrupoCLHCastellano>

6. ANEXOS

Anexo I. Especificaciones para el gasóleo

Todos los productos que CLH almacena y transporta cumplen unas características que vienen determinadas en estas tablas.

Gasóleos:

| CARACTERÍSTICA | UNIDADES | GASÓLEO | | | MÉTODOS DE ENSAYO (1) |
|---|-------------|---------------|-------------|-------------|------------------------------|
| | | A | B | C | |
| Número de cetano (2) | | mínimo 51,0 | mínimo 49,0 | - | EN ISO 5165 |
| Índice de cetano (2) | | mínimo 46,0 | mínimo 46,0 | - | EN ISO 4264 |
| Densidad a 150C | kg/m³ | 820 a 845 | 820 a 880 | máximo 900 | EN ISO 3675 / EN ISO 12185 |
| Hidrocarburos aromáticos policíclicos (3) | % m/m | máximo 11 | - | - | EN ISO 12916 |
| Contenido de azufre | mg/kg | máximo 10 | máximo 1000 | máximo 1000 | EN ISO 20846 / 20847 / 20884 |
| Destilación (4): | | | | | |
| 65% recogido | oC | mínimo 250 | mínimo 250 | mínimo 250 | |
| 80% recogido | oC | - | - | máximo 390 | |
| 85% recogido | oC | máximo 350 | máximo 350 | - | |
| 95% recogido | oC | máximo 360 | máximo 370 | anotar | |
| Viscosidad cinemática a 40oC | mm²/s | 2,00 a 4,50 | 2,00 a 4,50 | máximo 7,0 | EN ISO 3104 |
| Punto de inflamación | oC | superior a 55 | mínimo 60,0 | mínimo 60,0 | EN 22719 |
| Punto de obstrucción de filtro frío: | | | | | |
| invierno (1 de octubre a 31 de marzo) (5) | oC | máximo -10 | máximo -10 | máximo -6 | |
| verano (1 de abril a 30 de septiembre) (5) | oC | máximo 0 | máximo 0 | máximo -6 | |
| Punto de enturbiamiento: | | | | | |
| invierno (1 de octubre a 31 de marzo) (5) | oC | máximo 0 | máximo 0 | máximo +4 | |
| verano (1 de abril a 30 de septiembre) (5) | oC | máximo +6 | máximo +6 | máximo +4 | |
| Residuo carbonoso (sobre 10% final destilación) | % m/m | máximo 0,30 | máximo 0,30 | máximo 0,35 | EN ISO 10370 |
| Lubricidad (WSD corregido 1.4) a 60oC | mm | máximo 460 | - | - | ISO 12156-1 |
| Agua | mg/kg | máximo 200 | máximo 200 | - | EN ISO 12937 |
| Agua y sedimentos | % V/V | - | - | máximo 0,1 | ASTM D 2709 |
| Partículas sólidas | mg/kg | máximo 24 | máximo 24 | - | EN 12662 |
| Contenido de cenizas | % m/m | máximo 0,01 | máximo 0,01 | - | EN ISO 6245 |
| Corrosión al cobre (3h a 50oC) | escala ASTM | máximo 1b | máximo 1b | máximo 2e | EN ISO 2160 |
| Estabilidad a la oxidación | g/m³ | máximo 25 | máximo 25 | - | EN ISO 12205 |
| Contenido de biodiésel (6) | % V/V | máximo 5,0 | - | - | EN 14078 |
| Color | escala ASTM | máximo 2 | (7) | (7) | ASTM D 1500 |
| Transparencia y brillo | | cumple | (7) | (7) | ASTM D 4176 |

Notas:

- (1) Son admisibles otros métodos de ensayo técnicamente equivalentes previa aprobación de CLH. En caso de disputa se seguirán los criterios sobre métodos de referencia e interpretación de resultados que se establecen en la norma EN 590.
- (2) Si el índice de cetano es inferior a 51, en el gasóleo A, o a 49, en el gasóleo B, los gasóleos A y B deberán contener los aditivos mejoradores de ignición, homologados, en proporción suficiente para alcanzar un número de cetano mínimo de 51 o 49, respectivamente.
- (3) Se define como hidrocarburos aromáticos policíclicos la diferencia entre los hidrocarburos aromáticos totales y los hidrocarburos monocaromáticos, determinados ambos por el método IP 391 / EN ISO 12916.
- (4) Además de los valores especificados, se debe informar de los valores del 10%, 50% y 90% recogido, necesarios para el cálculo del índice de cetano.
- (5) Las fechas que se indican son las oficialmente establecidas para que el gasóleo esté disponible en los puntos de venta con la calidad de la nueva estación. La antelación con la que el gasóleo debe entrar en el sistema CLH para conseguir ese objetivo, se define en el apartado Especificaciones de la cláusula tercera del contrato.

- (6) El biodiésel a utilizar como componente, hasta un máximo del 5,0% V/V, en la composición del gasóleo A ha de ser conforme con la especificación europea EN 14214. Como garantía de tal conformidad, CLH ha de recibir un boletín de calidad del biodiésel utilizado, con todas las características contempladas en la especificación EN 14214 y con todos los resultados conformes a esta norma. No es necesario que en este boletín se incluya la determinación del punto de obstrucción de filtro frío (POFF).
- (7) Los gasóleos B y C se entregan a CLH sin trazar ni colorear. En tal estado, serán claros, limpios, transparentes y brillantes. En el caso del gasóleo B el gasóleo base tendrá un color ASTM D 1500 de 2 máximo. En el sistema CLH se incorporarán los colorantes y trazadores que establecen las Órdenes OM PRE / 1724 / 2002, de 5 de julio (BOE 10 de julio de 2002) y OM PRE / 3493 / 2004, de 22 de octubre (BOE 29 de octubre de 2004). Por tanto, CLH entregará siempre los gasóleos B y C correctamente trazados y coloreados.

Anexo II. Especificaciones para el FAME

Biodiésel (FAME) para mezclas < 5% en V/V:

| CARACTERÍSTICAS | UNIDADES | BIODIÉSEL | MÉTODOS DE ENSAYO (1) |
|---|-------------------------|-------------|------------------------------|
| Contenido de éster | % m/m | mínimo 96,5 | EN 14103 |
| Densidad a 15°C (2) | kg/m ³ | 860 a 900 | EN ISO 3675/ EN ISO 12185 |
| Viscosidad cinemática a 40°C | mm ² /s | 3,50 a 5,00 | EN ISO 3104 |
| Punto de inflamación (3) | °C | mínimo 101 | EN ISO 3679 |
| Contenido de azufre | mg/kg | máximo 10 | EN ISO 20846 / EN ISO 20884 |
| Residuo carbonoso (sobre 10% final destilación) (4) | % m/m | máximo 0,30 | EN ISO 10370 |
| Número de cetano | | mínimo 51,0 | EN ISO 5165 |
| Contenido de cenizas sulfatadas | % m/m | máximo 0,02 | ISO 3987 |
| Agua | mg/kg | máximo 500 | EN ISO 12937 |
| Partículas sólidas (contaminación total) | mg/kg | máximo 24 | EN 12662 |
| Corrosión al cobre (3h a 50°C) | escala ASTM | máximo 1b | EN ISO 2160 |
| Estabilidad a la oxidación, 110°C (5) | h | mínimo 6,0 | EN 14112 |
| Índice de ácido | mgKOH/g | máximo 0,50 | EN 14104 |
| Índice de yodo | mgI ₂ /100 g | máximo 120 | EN 14111 |
| Éster de metilo del ácido linolénico | % m/m | máximo 12,0 | EN 14103 |
| Ésteres metílicos de ác. polinsat. (24 dobles enlaces) | % m/m | máximo 1 | (6) |
| Contenido de metanol | % m/m | máximo 0,20 | EN 14110 |
| Contenido de monoglicéridos | % m/m | máximo 0,80 | EN 14105 |
| monoglicéridos saturados | % m/m | máximo 0,15 | |
| Contenido de diglicéridos | % m/m | máximo 0,20 | EN 14105 |
| Contenido de triglicéridos | % m/m | máximo 0,20 | EN 14105 |
| Glicerina libre (7) | % m/m | máximo 0,02 | EN 14105 / EN 14106 |
| Glicerina total | % m/m | máximo 0,25 | EN 14105 |
| Sodio más potasio (8) | mg/kg | máximo 5,0 | EN 14108 / EN 14109/EN 14538 |
| Calcio más magnesio | mg/kg | máximo 5,0 | EN 14538 |
| Fósforo | mg/kg | máximo 4,0 | EN 14107 |
| Aditivos (9) | | (9) | |
| Punto de obstrucción de filtro frío (POFF) (10): | | | EN 116 |
| invierno (1 de octubre a 31 de marzo)°C | | máximo 0 | |
| verano (1 de abril a 30 de septiembre)°C | | máximo 5 | |

Notas:

(1) Son admisibles otros métodos de ensayo técnicamente equivalentes previa aprobación de CLH. En caso de disputa se seguirán los criterios sobre métodos de referencia e interpretación de resultados que se establecen en la norma EN 14214 (apartado 5.6).

(2) Si se utiliza el método EN ISO 3675, la densidad debe medirse a temperatura entre 20 y 60°C. La corrección debe realizarse según el algoritmo del anexo C de la EN 14214: $d_{15} = d_t + 0,723 (t - 15)$.

- (3) Si se determina por EN ISO 2719, se debe seguir el procedimiento A, y sólo se debe utilizar un equipo que disponga del sistema de detección adecuado (detección térmica o ionización). Si se determina por EN ISO 3679, se ha de realizar en equipos que dispongan de un dispositivo de detección térmica, utilizando 2ml de muestra. En caso de disputa, el método de referencia es el EN ISO 3679.
- (4) Debe utilizarse la destilación a vacío, ASTM D 1160, para obtener el residuo destilado del 10%.
- (5) En caso de disputa, el método de referencia es el prEN 15751
- (6) Aún no hay un método establecido para esta característica en la EN 14214. Debe utilizarse un método apropiado.
- (7) En caso de disputa, el método de referencia es el EN 14105
- (8) En caso de disputa, el método de referencia es el EN 14538
- (9) Atendiendo la firme recomendación de la especificación EN590 (apartado 5.3), se debe incorporar al FAME, en la etapa de producción y antes del almacenamiento, un aditivo para mejorar la estabilidad a la oxidación, que aporte un efecto similar al de 1000mg/kg de BHT. Además del mencionado, BHT, se puede utilizar cualquiera de los incluidos en la lista "No-harm list of oxidation stabilizers for biodiesel", de AGQM. Para más información sobre otros aditivos, ver el apartado 5.2 de la norma EN 14214:2008. De acuerdo con la nota "b" de la Tabla 1 de la mencionada EN 14214, no se permite la adición de otros compuestos que no sean FAME, salvo los aditivos.
- (10) Las fechas que se indican son las oficialmente establecidas para que el gasóleo A (que contenga el biodiésel) esté disponible en los puntos de venta con la calidad de la nueva estación. La antelación con la que el biodiésel debe entrar en el sistema CLH para conseguir ese objetivo, se define en el contrato.

Anexo III: Tablas de datos y gráficas del estudio de sedimentación para el aditivo de mercado.

Resultados para el gasóleo GOA 1 y sus mezclas:

Tabla 3.1 Datos de POFF y PE para el GOA1 sin aditivo

| | SIN ADITIVO | | | | | | |
|---------------|------------------|------------------|----------------|----------------|------------------------|------------|------|
| | POFF superior °C | POFF inferior °C | PE superior °C | PE inferior °C | POFF Antes sedim. (°C) | APOFF (°C) | APE |
| GOA 1 | -13 | -6 | -2,9 | 2,5 | -8 | -2 | -5,4 |
| GOA+F1 | -10 | -8 | -3,5 | 4,4 | -9 | -1 | -7,9 |
| GOA+F2 | -9 | -7 | -3,6 | 5,6 | -11 | -4 | -9,2 |
| GOA+F3 | -7 | -1 | -4 | 3,3 | -8 | -7 | -7,3 |
| GOA+F4 | -13 | -8 | -2,5 | 1,7 | -15 | -7 | -4,2 |
| GOA+F5 | -10 | -5 | -3,4 | 4,8 | -13 | -8 | -8,2 |

Tabla 3.1 Datos de POFF y PE para el GOA1 con 250 ppm de aditivo

| | CON ADITIVO (250 ppm) | | | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|----------------|----------------|------------------------|------------|------|
| | POFF superior °C | POFF inferior °C | PE superior °C | PE inferior °C | POFF Antes sedim. (°C) | APOFF (°C) | APE |
| GOA 1 | -17 | -18 | -2,2 | -1,8 | -19 | -1 | -0,4 |
| GOA+F1 | -16 | -18 | -2,1 | -1,7 | -17 | 1 | -0,4 |
| GOA+F2 | -17 | -17 | -2,4 | 0 | -19 | -2 | -2,4 |
| GOA+F3 | -19 | -16 | -2,5 | -0,5 | -17 | -1 | -2 |
| GOA+F4 | -18 | -17 | -2,1 | -1,7 | -17 | 0 | -0,4 |
| GOA+F5 | -17 | -16 | -2,2 | -1,4 | -17 | -1 | -0,8 |

Resultados para el gasóleo GOA2 y sus mezclas:

Tabla 3.1 Datos de POFF y PE para el GOA1 sin aditivo

| SIN ADITIVO | | | | | | |
|---------------|------------------|------------------|----------------|----------------|------------------------|------------|
| | POFF superior °C | POFF inferior °C | PE superior °C | PE inferior °C | POFF Antes sedim. (°C) | APOFF (°C) |
| GOA 2 | -11 | -7 | -3.8 | 4.4 | -2 | -8,2 |
| GOA+F1 | -11 | -9 | -1.4 | 3.5 | -2 | -4,9 |
| GOA+F2 | -13 | -6 | -2.4 | 6.3 | -8 | -8,7 |
| GOA+F3 | -11 | 4 | -3.2 | 5,3 | -11 | -8,5 |
| GOA+F4 | -16 | -12 | -1.6 | 1,3 | -2 | -2,9 |
| GOA+F5 | -14 | -7 | -1.2 | 1.9 | -6 | -3,1 |

Tabla 3.1 Datos de POFF y PE para el GOA1 con 250 ppm de aditivo

| CON ADITIVO (250 ppm) | | | | | | |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|------------------------|------------|
| | POFF superior °C | POFF inferior °C | PE superior °C | PE inferior °C | POFF Antes sedim. (°C) | APOFF (°C) |
| GOA 2 | -19 | -15 | -2,4 | 3,8 | -2 | -6.2 |
| GOA+F1 | -19 | -14 | -2,9 | 4 | -3 | -6.9 |
| GOA+F2 | -16 | -12 | -2,8 | 1.2 | -6 | -7 |
| GOA+F3 | -15 | -14 | -3.2 | 4.3 | -1 | -7.5 |
| GOA+F4 | -17 | -13 | -2,4 | 3 | -5 | -5,4 |
| GOA+F5 | -17 | -13 | -2,7 | 4.2 | -3 | -6.9 |

Anexo IV. Datos del POFF y PE para las mezclas B10, B20 y B30 con el aditivo de mercado.

Los resultados obtenidos para el gasóleo GOA1 son:

Tabla 4.1 Datos de POFF y PE para las mezclas B10 con distintas concentraciones de aditivo

| SIN ADITIVO | | | 250 ppm ADITIVO | | 500 ppm ADITIVO | |
|-------------|---------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C |
| GOA 1+ F1 | -9 | -1,4 | -17 | -2 | -18 | -2,4 |
| GOA 1+ F2 | -11 | -1,4 | -19 | -2,2 | -18 | -2,5 |
| GOA 1+ F3 | -8 | -1,9 | -17 | -2,2 | -17 | -2,4 |
| GOA 1+ F4 | -15 | -1,7 | -17 | -2,1 | -17 | -2,3 |
| GOA 1+ F5 | -13 | -1,4 | -17 | -2 | -17 | -2,5 |

Tabla 4.2 Datos de POFF y PE para las mezclas B20 con distintas concentraciones de aditivo

| SIN ADITIVO | | | 250 ppm ADITIVO | | 500 ppm ADITIVO | |
|-------------|---------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C |
| GOA + F1 | -7 | -1,1 | -15 | -2 | -17 | -2,1 |
| GOA + F2 | -11 | -1,6 | -16 | -2,2 | -15 | -2,3 |
| GOA + F3 | -9 | -1,9 | -14 | -2 | -14 | -1,9 |
| GOA + F4 | -14 | -1,9 | -15 | -2,2 | -14 | -2,1 |
| GOA + F5 | -11 | -1,5 | -15 | -1,9 | -12 | -2,3 |

Tabla 4.3 Datos de POFF y PE para las mezclas B30 con distintas concentraciones de aditivo

| SIN ADITIVO | | | 250 ppm ADITIVO | | 500 ppm ADITIVO | | 6000 ppm ADITIVO | |
|-----------------|---------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|------------------|-------|
| | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C |
| GOA + F1 | -8 | -1 | -14 | -1,6 | -13 | -1,5 | -11 | -1,1 |
| GOA + F2 | -11 | -1,5 | -14 | -1,9 | -12 | -1,7 | -13 | -0,5 |
| GOA + F3 | -12 | -1,5 | -13 | -2 | -13 | -1,9 | -13 | -1,1 |
| GOA + F4 | -13 | -1,5 | -11 | -1,7 | -11 | -1,9 | -12 | -0,5 |
| GOA + F5 | -13 | -1,5 | -13 | -1,6 | -12 | -1,8 | -11 | -0,8 |

Los resultados obtenidos para el gasóleo GOA 2 son:

Tabla 4.4 Datos de POFF y PE para las mezclas B10 con distintas concentraciones de aditivo

| SIN ADITIVO | | | 250 ppm ADITIVO | | 500 ppm ADITIVO | |
|------------------|---------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C |
| GOA 2+ F1 | -11 | -0,7 | -17 | -0,7 | -21 | -1,3 |
| GOA 2+ F2 | -14 | -0,8 | -18 | -1,2 | -19 | -1,4 |
| GOA 2+ F3 | -7 | -0,9 | -15 | -1,2 | -18 | -1,4 |
| GOA 2+ F4 | -14 | -0,8 | -18 | -0,9 | -19 | -1,4 |
| GOA 2+ F5 | -13 | -0,7 | -16 | -0,8 | -19 | -1,2 |

Tabla 4.5 Datos de POFF y PE para las mezclas B20 con distintas concentraciones de aditivo

| SIN ADITIVO | | | 250 ppm ADITIVO | | 500 ppm ADITIVO | |
|------------------|---------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C |
| GOA 2+ F1 | -9 | -1,4 | -17 | -2 | -18 | -2,4 |
| GOA 2+ F2 | -11 | -1,4 | -19 | -2,2 | -18 | -2,5 |
| GOA 2+ F3 | -8 | -1,9 | -17 | -2,2 | -17 | -2,4 |
| GOA 2+ F4 | -15 | -1,7 | -17 | -2,1 | -17 | -2,3 |
| GOA 2+ F5 | -13 | -1,4 | -17 | -2 | -17 | -2,5 |

Tabla 4.6 Datos de POFF y PE para las mezclas B30 con distintas concentraciones de aditivo

| SIN ADITIVO | | | 250 ppm ADITIVO | | 500 ppm ADITIVO | |
|------------------|---------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C | POFF °C | PE °C |
| GOA 2+ F1 | -9 | -0,3 | -14 | -0,8 | -12 | -0,8 |
| GOA 2+ F2 | -14 | -0,4 | -14 | -1,1 | -13 | -1,2 |
| GOA 2+ F3 | -13 | -0,6 | -12 | -1 | -12 | -1,2 |
| GOA 2+ F4 | -12 | -0,7 | -11 | -0,8 | -9 | -1,1 |
| GOA 2+ F5 | -13 | -0,2 | -12 | -1 | -11 | -1 |

Anexo V. Método para la separación del FAME y detección de monoglicéridos saturados

| | | |
|------------|---|--------------------------------|
| CLH | INSTRUCCIONES TECNICAS DE CALIDAD LABORATORIO CENTRAL Separación de los ésteres de metilo de ácidos grasos. Determinación del contenido de monoglicéridos. | Hoja 62 de 64 |
| | | Edición 1 Fecha: 2010-04-05 |

1. Objeto

Esta norma especifica un método para la separación de los ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME) procedentes de un destilado medio mediante cromatografía líquida (CL) y para la posterior determinación cuantitativa de los monoglicéridos mediante cromatografía de gases (CG).

Este método es aplicable a los FAME de origen vegetal o animal, independientemente del origen del destilado medio.

Este método de ensayo ha sido evaluado para separar y caracterizar los FAME presentes en cantidades no superiores al 5% (V/V) en el destilado medio.

2. Normas para la consulta

Norma UNE-EN 14331

Norma UNE-EN 14105

3. Principio

El método consta de dos partes:

- Separación de la fracción de FAME procedente de un destilado medio por cromatografía líquida de adsorción a presión atmosférica en una columna de sílice.
- Caracterización de la fracción de FAME separada por medio de cromatografía de gases.

4. Reactivos y Materiales

4.1 Hexano

4.2 Dietil éter

4.3 Jeringa de cristal de 3 ml.

- 4.4 Frasco de vidrio con tapón de rosca.
- 4.5 Tapón de caucho para pinchar la aguja y evitar que la jeringa pierda producto inadvertidamente.

5. Equipo

- 5.1 Columna de vidrio de unos 19 cm de altura y 10 mm de diámetro.
- 5.2 Equipo habitual para cromatografía de gases.

6. Preparación de la columna

Para la elaboración de la columna se utiliza como soporte una columna de vidrio de aproximadamente un centímetro de diámetro. Se rellena con gel de sílice y se compacta mediante vibración hasta una altura de unos 19 cm.

7. Procedimiento

7.1 Separación en columna de sílice

En primer lugar se pesa el frasco de cristal vacío en el cual se va a recoger el FAME extraído en la columna.

Mediante la jeringa de cristal se toman unos 2.5 ml de muestra (aproximadamente 2 gramos). Se coloca el tapón de caucho, se pesa y se tara en la balanza. Se vierte el contenido de la jeringa por la parte superior de la columna y se deja que filtre hasta que toda la muestra se ha introducido en la columna. Se seca la punta de la jeringa y se vuelve a pesar para tener el peso de la muestra.

Se eluye la fracción del destilado medio con 35 ml de hexano. Se desecha esta fracción.

Se eluye a continuación la fracción de FAME con 40 ml de dietil éter y se recoge en un frasco de cristal.

Se evapora el disolvente en la estufa. Se pesa en frasco de cristal con el FAME extraído. Restando a este peso el peso inicial del matraz se tiene el peso del FAME extraído.

7.2 Análisis por cromatografía de gases

Se realiza el análisis bajo las condiciones especificadas en la norma EN 14105 para la determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos.

ELABORADO: Beatriz Guirao Galindo.

REVISADO: Antonio Díaz Martín.