



ESTABILIDAD AL ALMACENAMIENTO DEL GASÓLEO PARA CALEFACCIÓN EN FUNCIÓN DE SU DENSIDAD, VISCOSIDAD CINEMÁTICA Y CARACTERÍSTICAS DE DESTILACIÓN

STORAGE STABILITY OF THE DIESEL FOR HEATING ACCORDING TO ITS DENSITY, KINEMATIC VISCOSITY AND DISTILLATION FEATURES

J.R. Pérez-Prado, S. Seoane-López, M.C. Fernández-Feal* y M.L. Fernández-Feal

Universidad de A Coruña. Laboratorio de Combustibles. CIT-Campus de esteiro. 15403-Ferrol (España).

Recibido 12 de Abril de 2013; Aceptado 31 de Julio de 2013

Resumen

Se estudió la estabilidad al almacenamiento de un gasóleo clase C (combustible para calefacción comercializado en España) a través del estudio del valor obtenido a lo largo de un año de tres de sus parámetros más característicos a la hora de evaluar su calidad: densidad, viscosidad cinemática y características de volatilidad (curva de destilación). Se almacenó el combustible durante el tiempo de estudio en botellas de vidrio borosilicatado translúcido a temperatura ambiente y en ausencia de luz y, periódicamente, se determinó sobre alícuotas extraídas de la muestra la densidad por aplicación de la norma UNE-EN ISO 3675, la viscosidad cinemática por aplicación de la norma UNE-EN ISO 3104 y la curva de destilación para cuya determinación se ha usado la norma UNE-EN ISO 3405.

Palabras clave: estabilidad al almacenamiento, combustible para calefacción, densidad, viscosidad, volatilidad.

Abstract

Storage stability of "Class C Gasoil" (a heating oil sold in Spain, similar to British Class E light fuel oil) was investigated through consideration of the figures obtained over the course of one year for three of its parameters most characteristically used to assess its quality: density, kinematic viscosity and volatility features (distillation curve). For the duration of the research project, the fuel was stored in bottles made of translucent borosilicated glass at ambient temperature and away from light. Aliquots taken periodically from these samples were tested for density using the UNE-EN ISO 3675 standard, for kinematic viscosity using the UNE-EN ISO 3104 standard, and for their distillation curve using the UNE-EN ISO 3405 standard.

Keywords: storage stability, heating oil, density, viscosity, volatility.

1 Objetivo

Previa caracterización de una muestra de combustible de calefacción, gasóleo clase C, estudiar su estabilidad durante un año de almacenamiento a través del estudio de su densidad, su viscosidad cinemática y su curva de destilación.

2 Introducción

El gasóleo clase C, combustible diesel destinado a la alimentación de calderas de calefacción y de sistemas de agua caliente sanitaria (ACS),

cuyas especificaciones actuales (en España) están recogidas en el R.D. 1088/2010, que transpone la Directiva Europea 2009/30/CE es un destilado medio estabilizado mediante aditivos: un desactivador de metales y al menos otro compuesto elegido entre un dispersante, un antioxidante o un estabilizador frente a la luz (Delgado y *col.*, 2006).

El gasóleo clase C se formula al igual que los de clase A y B (combustibles para motores Diesel) a partir de la fracción o corte de destilación del crudo

*Autora para la correspondencia. E-mail: coro.fféal@udc.es

de petróleo que se corresponde con un intervalo de destilación comprendido entre aproximadamente 160 y 390°C. Debido al diferente uso a que está destinado presenta requerimientos distintos en el contenido de azufre, viscosidad, punto de obstrucción del filtro en frío, curva de destilación, etc., por lo que la mezcla final que lo constituye es distinta.

Los gasóleos clases A, B y C se formulan llevando a cabo mezclas de distintas corrientes obtenidas del refino del crudo. La incesante demanda de gasóleos de las últimas décadas ha hecho necesario pasar de formularlos prácticamente a partir de corrientes de destilación directa (straight run distillate, SRD), a efectuar mezclas de éstas con otras fracciones obtenidas en unidades de conversión: unidades de craqueo catalítico en lecho fluido FCC (fluid catalytic cracking) y unidades de coquización (Hashimoto y col., 1996; Heinrich, 2004).

Las fracciones de gasóleo procedentes de la unidad de FCC (Light cycle oil, LCO) son similares al gasóleo de destilación atmosférica pero de alto contenido de azufre, bajo índice de cetano y alta aromaticidad, lo que les comunica cierta inestabilidad (Babich y col., 2003; Hazlett y col., 1991) y las obtenidas en la unidad de coquización, cuya alimentación se realiza a partir de residuos de la destilación a vacío, de crudos pesados o residuos de vacío con un gran contenido en impurezas, son muy inestables por ser muy olefínicas (alto contenido en dienos) y presentar alto contenido de nitrógeno y azufre (Cavanaugh y col., 1978). Para ajustar el contenido de azufre de los productos finales al valor máximo permitido (R.D. 1088/2010), las corrientes procedentes de destilación directa, FCC y coquización se someten a procesos de hidrodesulfuración (HDS).

La formulación del Gasóleo clase C se realiza a partir de corrientes pesadas de destilación directa y corrientes de los citados procesos de conversión, sometidas a diferentes niveles de hidrotreamiento. A diferencia del gasóleo de automoción, el gasóleo clase C se utiliza fundamentalmente en instalaciones estacionarias, donde las emisiones de dióxido de azufre a la atmósfera pueden ser evitadas por procesos de limpieza de los gases de combustión (Babich y col., 2003). Al contenido de azufre en el gasóleo C se le ha fijado, en la normativa establecida para

controlar su calidad, un valor máximo superior al establecido para el gasóleo de automoción. De la misma forma el proceso de inyección no es tan crítico como en motores diesel, con lo cual se pueden relajar los requerimientos de viscosidad. Debido a esto, las corrientes de LCO y gasóleo de vacío con que se fabrica este combustible pueden no ser sometidas a un proceso de desulfuración tan exhaustivo como el que necesariamente deberán sufrir si se destinan a la formulación de gasóleo clases A o B. Por lo tanto la composición es variable, pudiendo tener un mayor o menor contenido en materias desestabilizadoras como olefinas, metales, etc. (Delgado y col., 2006).

Partiendo de que la estabilidad al almacenamiento es un parámetro de funcionamiento crítico, en la formulación del gasóleo de calefacción se adiciona a la fracción base gasóleo los aditivos necesarios para mejorar sus propiedades, fundamentalmente su estabilidad durante el almacenamiento (Batts y col., 1991). El producto comercializado es el resultado de la suma de fracción base y de dichos aditivos, que utilizados en cantidades pequeñas cuidadosamente controladas, mejoran o confieren al producto ciertas características específicas (Danilov y col., 2001; Ribeiro y col., 2007; Wauquier, 2004).

El gasóleo clase C por ser un producto subvencionado, al objeto de evitar fraudes fiscales, incorpora además un colorante y un trazador fiscal cuya naturaleza y cantidad se encuentran reguladas en la legislación establecida al efecto (Orden PRE/1724/2002; Decisión 2001/574/CE). Es necesario además tener en cuenta que existen evidencias de que la estabilidad al almacenamiento del gasóleo no depende exclusivamente de su naturaleza. En el caso del gasóleo C existen otros factores, como la presencia de cobre en el mismo: la elevada tasa de recirculación del combustible caliente en las instalaciones de calefacción en las que se quema gasóleo C, en las que para su construcción se utilizan habitualmente tuberías de cobre, puede causar la incorporación por disolución de dicho metal al gasóleo. La elevada temperatura y la presencia de cobre actúan como catalizadores de reacciones de oxidación, esterificación y polimerización (Doyle y col., 2006).

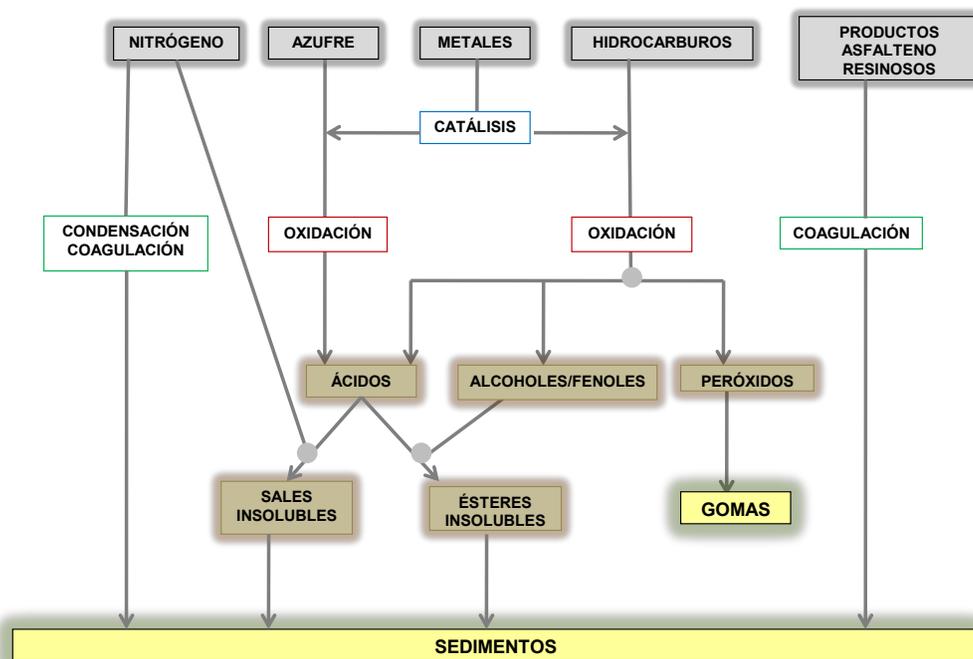


Fig. 1. Inestabilidad gasóleo.

Los mecanismos de inestabilidad del gasóleo son complejos (Figura 1); la mayor parte de los caminos conducen a la formación de insolubles, lo que justifica la utilización de aditivos dispersantes. Pero también aparecen rutas de formación de gomas, lo que requiere del uso de antioxidantes. La presencia de pequeñas cantidades de ciertos metales, como Cu o Zn, acelera las reacciones de oxidación, por lo que es habitual usar desactivadores de metales. Además hay que tener en cuenta las posibles interacciones entre aditivos, así el empleo de desactivadores de metales puede provocar una pérdida de estabilidad frente a la luz; o el empleo de dispersantes potenciar la disolución de cobre (Delgado y col., 2006).

3 Parte experimental

3.1 Toma de muestra

La muestra de gasóleo C fue tomada directamente, a través del boquerel del surtidor, en una estación de servicio en Galicia (N.O. España). Se han recogido, en el mismo punto, un total de 6 botellas de la misma muestra, que se etiquetaron según los códigos recogidos en la Tabla 1. Las muestras se almacenaron en recipientes de vidrio borosilicatado translúcido de 2 litros de capacidad a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante todo el tiempo fijado para el estudio, un año.

Tabla 1. Etiquetado de las botellas de muestra Gasóleo clase C.

Tiempo almacenamiento (meses)	Nomenclatura (Botella)
0	C1
2	C2
4	C3
6	C4
10	C5
12	C6

3.2 Metodología analítica

Los métodos de ensayo empleados en las determinaciones analíticas de densidad, viscosidad cinemática y destilación atmosférica son los establecidos en las normas:

- UNE-EN ISO 3675: Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos. Determinación de la densidad o de la densidad relativa en laboratorio. Método del aerómetro.
- UNE-EN ISO 3104: Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica.
- UNE-EN ISO 3405: Productos petrolíferos. Determinación de las características de destilación a presión atmosférica.

Todos los procedimientos se realizan conforme a los requisitos establecidos en la norma ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

3.3 Reactivos y material

3.3.1 Para la determinación de la densidad

- Aerómetros de vidrio ASTM 315H, 316H, 317H (Kessler Instruments, Inc.) con certificados de calibración ISO/IEC 17025.
- Termómetro ASTM 12C.
- Probeta de vidrio de 250 mL.
- Varilla de agitación.
- Material de referencia certificado ISO/IEC 17025 de Paragon Scientific Ltd.:
 - PDEN20-14; 0.8670 kg/m³.
 - PDEN20-08; 0.8333 kg/m³.

3.3.2 Para la determinación de la viscosidad cinemática

- Viscosímetros de vidrio Canon-Fenske, serie 75, de flujo inverso, calibrados ISO/IEC 17025.
- Disolvente para muestras filtrado: gasolina.
- Disolvente de secado filtrado: acetona.
- Agua destilada.
- Material de referencia certificado ISO/IEC 17025 de Paragon Scientific Ltd.:
 - N2 // 40°C // 1.715 mm²/s.
 - S3 // 40°C // 2.926 mm²/s.

3.3.3 Para la determinación de las características de destilación a la presión atmosférica, curva de destilación

- Destilador automático ISL modelo AD86 5G2.
- Probeta ISL 100 mL.
- Matraz de destilación ISL 125 mL.
- Sonda de temperatura ISL, Pt100, con certificado de calibración ISO/IEC 17025.
- Material de referencia certificado ISO/IEC 17025 de PAC: Distillation (Atmospheric) Group 4, Lote 1037.

4 Resultados y discusión

Se han llevado a cabo ensayos por triplicado de densidad, viscosidad cinemática y destilación atmosférica, al cabo de los tiempos de almacenamiento establecidos en la Tabla 1. Los valores obtenidos, promedio de las tres réplicas, se recogen en las Tablas 3 y 4, a partir de ellos se estudia

Tabla 2. Correlación entre normas UNE-EN ISO y ASTM.

UNE-EN ISO	ASTM
UNE-EN ISO 3675	ASTM D1298
UNE-EN ISO 3104	ASTM D445
UNE-EN ISO 3405	ASTM D86

Tabla 3. Variación temporal de la densidad y la viscosidad cinemática a 40°C del gasóleo clase C

Determinación	UNIDAD	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Densidad, 15°C	kg/m ³	846.3	846.4	846.6	846.7	846.8	847.3
Viscosidad a 20°C	mm ² /s	2.52	2.52	2.53	2.53	2.55	2.56

la evolución de las propiedades representadas en las gráficas de las Figuras 2, 3 y 4. Se construyeron las curvas de destilación, y gráficas de densidad y viscosidad cinemática para estudiar su evolución con el tiempo de almacenamiento.

4.1 Densidad

A partir del valor de densidad leída en la escala del aerómetro y el de la temperatura real de la muestra durante ensayo, se calculó el correspondiente valor de la densidad a la temperatura de referencia de los productos petrolíferos, 15°C. Los valores obtenidos a lo largo del tiempo marcado para el estudio se encuentran representados en la Figura 2.

La observación de la gráfica permite constatar que la densidad aumenta ligeramente al cabo de un año de almacenamiento del gasóleo clase C. Pasa de 846.3 a 847.3 kg/m³, pero se mantiene en valores por debajo del valor máximo permitido en la legislación (R.D. 1088/2010) para este tipo de combustibles, 900 kg/m³.

4.2 Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática, determinada a través de la medida del tiempo que tarda en fluir por gravedad un volumen determinado de muestra, a 40°C, por el capilar de un viscosímetro de vidrio, es una de las propiedades más características de los combustibles diesel. En el caso del gasóleo clase C la legislación española (R.D. 1088/2010) establece un límite máximo para este parámetro de 7 mm²/s. Las determinaciones realizadas sobre las alícuotas de la muestra a lo largo del tiempo establecido para el estudio para determinar el valor de la viscosidad cinemática en cada momento, constatan un ligero aumento de la misma (2.52 a 2.56 mm²/s) como se puede apreciar al observar la Figura 3.

4.3 Destilación a presión atmosférica

El procedimiento empleado para la realización de la curva de destilación del combustible objeto de este trabajo es el establecido en las normas UNE-EN ISO 3405 y ASTM D86. Las condiciones de

toma de muestra, de preparación del equipo y las operativas durante el ensayo, se corresponden con las establecidas para muestras del grupo 4 en las mencionadas normas. La calibración del equipo se efectúa con materiales de referencia certificados, de matriz análoga a la de las muestras ensayadas con valores de los puntos de la curva de destilación conocidos, con un nivel de confianza del 95 %. Los valores críticos recogidos en las especificaciones para este tipo de combustible, gasóleo clase C (R.D. 1088/2010) son los marcados en la Tabla 5.

Para las alícuotas de la muestra, en los intervalos de tiempo especificados en el estudio, los valores encontrados (recogidos en la Tabla 5) se encuentran dentro de los límites especificados. Conforme transcurre el tiempo de almacenamiento de la muestra existe una tendencia a la disminución de la temperatura a la que se recoge el 65% de destilado en todas las alícuotas estudiadas. Las variaciones encontradas para el 65% y el 80% de volumen destilado a lo largo del tiempo de almacenamiento se encuentran dentro de los criterios establecidos para la reproducibilidad del procedimiento de ensayo utilizado en la determinación. Una vez trazadas las correspondientes curvas de destilación para los diferentes tiempos de almacenamiento se observa que éstas prácticamente se solapan, ver Fig. 4.

Conclusiones

Actualmente no se especifica el periodo de tiempo máximo ni las condiciones óptimas de almacenamiento del combustible empleado en instalaciones de calefacción, quedando a criterio del usuario el tiempo en que puede permanecer almacenado antes de su puesta en servicio. El combustible utilizado en el estudio se encuentra estabilizado por la combinación de un desactivador de metales: N-N'-disaliciliden-1,2-diaminopropano; con un dispersante: poli-isobuten-succinamida; una mezcla de antioxidantes: 2,6-diterc-butil-fenol, isómeros mono y triterc-butilfenol y N-N'-disecbutil-parafenilen-diamina y un inhibidor de la luz: 2-(3',5'-diterbutil-2'-hidroxifenil) benzotriazol.

Tabla 4. Tabla de los datos obtenidos en las destilaciones a presión atmosférica.

% v/v recogido	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Temperatura (°C)					
IBP	178.2	178.4	174.3	172.3	173.1	171.6
5	191.2	193.3	189.2	190.4	188.7	190.9
10	198.3	198.4	194.2	195.3	194.4	196.1
15	205.4	205.5	203.4	204.0	201.7	201.4
20	212.9	213.5	211.4	210.7	209.3	208.5
25	220.2	220.7	219.4	218.1	217.1	217.5
30	228.6	228.6	227.2	226.4	224.8	225.3
35	236.7	236.6	235.0	234.8	234.4	234.1
40	245.6	245.1	243.4	243.8	242.2	242.4
45	253.8	253.3	252.5	252.0	250.9	251.2
50	262.5	261.8	261.1	260.5	259.4	259.9
55	271.2	270.2	269.9	268.8	267.3	268.3
60	280.0	279.3	278.6	277.7	276.6	276.8
65	289.4	288.2	288.0	286.7	286.2	285.7
70	299.0	298.3	297.3	296.9	295.6	295.2
75	309.0	308.2	307.3	306.6	305.6	305.5
80	320.0	318.7	318.7	317.4	315.9	316.3
85	332.4	330.7	331.2	329.0	327.7	328.8
90	348.0	345.3	347.2	343.6	342.0	344.4
95	367.4	365.5	366.1	362.2	361.8	365.0
FBP	367.9	366.2	366.6	362.7	365.8	365.0
	% v/v recogido					
Total recogido	96.0	96.5	95.9	96.6	97.1	96.0
Residuo	2.4	2.1	2.0	3.0	2.2	1.4
Pérdidas	1.6	1.4	2.1	0.4	0.7	2.6

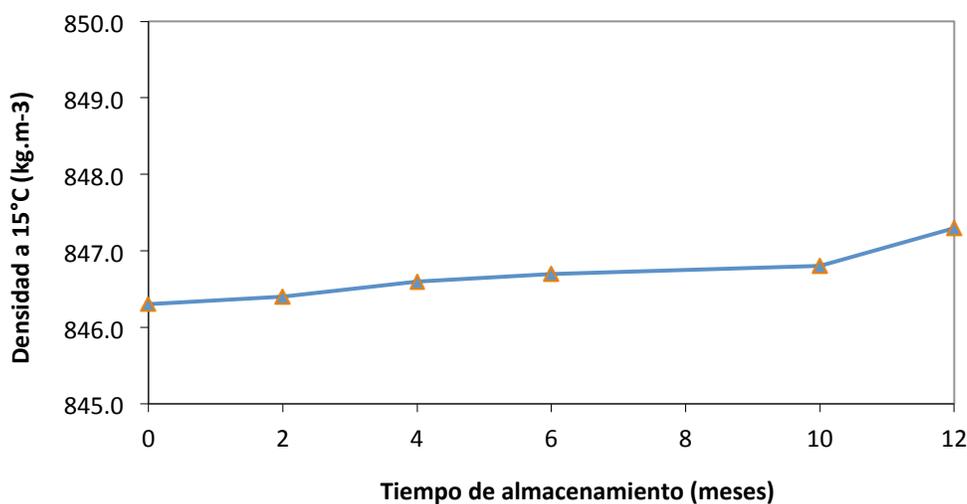


Fig. 2. Densidad de las muestras de gasóleo clase C frente al tiempo de almacenamiento.

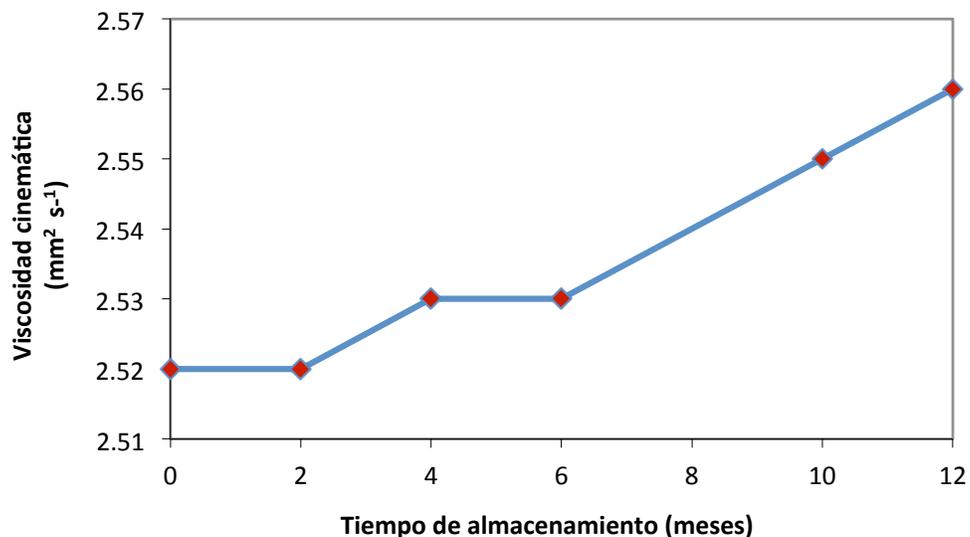


Fig. 3. Viscosidad cinemática a 40°C de la muestra de gasóleo clase C frente al tiempo de almacenamiento.

Tabla 5. Datos correspondientes a los valores críticos especificados en el R.D.1088/2010 para el gasóleo clase C en el ensayo de destilación.

Volumen recogido % v/v	Límite establecido T ^a (°C)	C1	C2	C3	C4	C5	C6
		Temperatura (°C)					
65	mín.250	289.4	288.2	288.0	286.7	286.2	285.7
80	máx.390	320.0	318.7	318.7	317.4	315.9	316.3

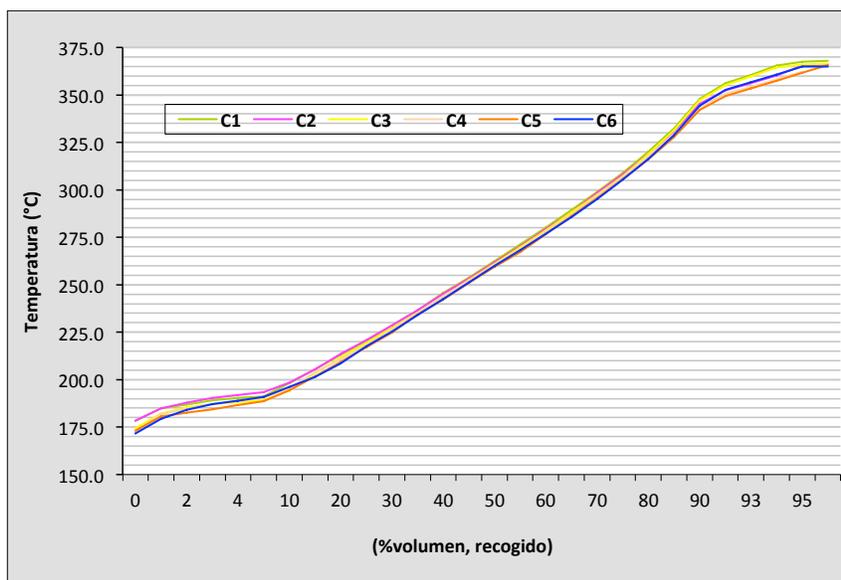


Fig. 4. Curvas de destilación del gasóleo C en función del tiempo de almacenamiento.

En el periodo de un año, tiempo fijado para el estudio, las propiedades fisicoquímicas estudiadas no han sufrido variaciones relevantes para el funcionamiento en la instalación en que va a ser empleado: los valores determinados para la densidad a 15°C oscilan de 846.3 a 847.3 kg/m³ mientras la viscosidad cinemática pasa en el mismo periodo de tiempo de 2.52 a 2.56 mm²/s. El estudio de las características de volatilidad a la presión atmosférica (curvas de destilación) constatan que, para los valores críticos establecidos en las especificaciones, las variaciones de temperatura para un nivel determinado de recogido están incluso dentro del margen de reproducibilidad fijado por la norma UNE-EN ISO 3405. El estudio conjunto de la evolución de las tres propiedades objeto de este trabajo permite concluir que el gasóleo clase C comercial estudiado se encuentra en buenas condiciones para su utilización, a pesar de haber estado almacenado durante un periodo de tiempo relativamente alto, un año.

No obstante, es obvio que las condiciones en que se ha realizado el estudio no son iguales a las que este mismo producto podría soportar en los tanques de almacenamiento y servicio de las distintas instalaciones en que se utiliza; máxime teniendo en cuenta que las instalaciones han evolucionado hacia una incorporación masiva de tuberías de cobre y al empleo de materiales translúcidos en los tanques, los cuales permiten la incidencia de luz sobre el gasóleo, incrementándose su inestabilidad.

Nomenclatura

T ₁₀	temperatura a la que se recoge el 10% del destilado
T ₃₀	temperatura a la que se recoge el 30% del destilado
T ₅₀	temperatura a la que se recoge el 50% del destilado
T ₇₀	temperatura a la que se recoge el 70% del destilado
T ₉₀	temperatura a la que se recoge el 90% del destilado
T ^a	temperatura
°C	grados centígrados

Símbolos griegos

ν Viscosidad cinemática

Referencias

ASTM D86-11b. *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at*

Atmospheric Pressure.

ASTM D445-12. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).*

ASTM D1298-99(2005). *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.*

Babich, I.V. y Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607- 631.

Batts, B.D. y Fathoni, A.Z. (1991). A Literature Review on Fuel Stability Studies with Particular Emphasis on Diesel Oil. *Energy & Fuels* 5, 2-21.

Cavanaugh, T.A., Blaser, D.E. y Busch, R.A. (1978). *Fluid coking/flexi-coking, a flexible process for upgrading heavy crude.* Japanese Petroleum Institute (JPI) Conference, Tokyo.

Danilov, A.M. (2001). Fuel Additives: Evolution and use in 1996-2000. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 37, 444- 455.

Decisión 2001/574/CE de la Comisión, 13.07.2001., por la que se establece un marcador fiscal común para los gasóleos y el queroseno.

Delgado, J., Arrabal, L. y Romero, E. (2006). *Composición de gasóleo o combustible destilado medio estabilizado.* Oficina Española de Patentes y Marcas Madrid.

Doyle, A., Tristão, M.L.B. y Felcman, J. (2006). Study of fuel insolubles: Formation conditions and characterization of copper compounds. *Fuel* 85, 2195-2201.

Hashimoto, K., Ikeda, M., Arai, M. y Tamura, M. (1996). Cetane Number Improvement of Diesel Fuel by Auto oxidation. *Energy & Fuels* 10 , 1147-1149.

Hazlett, R.N., Schreifels, J.A., Stalick, W.M., Morris, R.E. y Mushrush, G.W. (1991). Distillate Fuel Insolubles: Formation Conditions and Characterization. *Energy & Fuels* 5, 269-273.

Heinrich, G. (2004). *El Refino del Petróleo*, Instituto Francés del Petróleo. Editorial Díaz de Santos, Madrid.

- ISO/IEC 17025: 2005. *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.*
- Orden PRE/1724/2002, de 5 de julio, por la que se aprueban los trazadores y marcadores que deben incorporarse a determinados hidrocarburos para la aplicación de los tipos reducidos establecidos en la Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales.
- R.D. 1088/ 2010, por el que se modifica el RD 61/2006, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo.
- Ribeiro, N.M., Pinto, A.C., Quintella, C.M., da Rocha, G.O., Teixeira, L.S.G., Guarieiro, L.L.N., Rangel, M.C., Veloso, M.C.C., Rezende, M.J.C., Serpa, R., Oliveira, A.N., Torres, E.A. y Andrade, J.B. (2007). The Role of Additives for Diesel and Diesel Blending (Ethanol or Biodiesel). *Fuels: A Review. Energy & Fuels* 21, 2433-2445.
- UNE-EN ISO 3104: 1996. *Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica.* Madrid: AENOR.
- UNE-EN ISO 3405:2011. *Productos petrolíferos. Determinación de las características de destilación a presión atmosférica.* Madrid: AENOR.
- UNE-EN ISO 3675: 1999. *Petróleo crudo y productos petrolíferos. Determinación de la densidad en laboratorio. Método del areómetro.* Madrid: AENOR.
- Wauquier, J.P. (2004). *El Refino del Petróleo.* Editorial Díaz de Santos, Madrid.