

Universidad de Córdoba



ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y TERMODINÁMICA APLICADA

ÁREA DE MÁQUINAS Y MOTORES TÉRMICOS

Tesis doctoral

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO
DE MEZCLAS DE ALCOHOLES
SUPERIORES CON GASÓLEO EN
MOTORES DIÉSEL**

*Analysis of the behaviour of mixtures of higher alcohols
with diesel fuel in diesel engines*

Autor: JAVIER CAMPOS FERNÁNDEZ

Directora: MARÍA DEL PILAR DORADO PÉREZ

Noviembre 2015

TITULO: *Análisis del comportamiento de mezclas de alcoholes superiores con gasóleo en motores diésel.*

AUTOR: *Javier Campos Fernández*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

Análisis del comportamiento de mezclas de alcoholes superiores con gasóleo en motores diésel

Trabajo presentado para optar al grado de Doctor en la Universidad de Córdoba



TÍTULO DE LA TESIS: ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE ALCOHOLES SUPERIORES CON GASÓLEO EN MOTORES DIÉSEL

DOCTORANDO/A: JAVIER CAMPOS FERNÁNDEZ

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

Esta tesis es el resultado de un gran esfuerzo y dedicación por parte del doctorando, que a pesar de encontrarse trabajando en otra ciudad, encontró la motivación y la ilusión por adquirir la madurez científica que otorga la realización de una tesis doctoral. Incluso se ha desplazado a otros centros de investigación de otras comunidades autónomas, cuando ha sido preciso obtener parámetros que los laboratorios del grupo de investigación no podían determinar, lo que ha dado lugar a colaboraciones interesantes con la UCLM o la UPV, entre otras. Desde el inicio, el doctorando ha sido muy organizado y metódico en la adquisición de destrezas conducentes a la consecución de los objetivos, a pesar de las numerosas dificultades técnicas con las que se ha encontrado. Como ejemplo, el banco de ensayos que se debía usar para la obtención de las emisiones contaminantes de los motores no estuvo operativo durante más de tres años, motivo que retrasó inevitablemente la tesis doctoral. A pesar de estas dificultades, esta tesis ha dado lugar a tres artículos incluidos en la base de datos ISI JCR, todos en el primer cuartil e incluso uno en el primer decil (Fuel, Applied Energy y Energy and Fuels) y a dos congresos nacionales. El resto de los resultados se encuentran en vías de publicación en revistas del primer cuartil JCR.

Todo ello muestra que se ha hecho un importante avance del conocimiento. De hecho, los primeros artículos publicados lo fueron en un campo que en esa época estaba por explorar. Estos artículos y sus hallazgos han contribuido, indiscutiblemente, a mostrar a la comunidad científica el interés de esta temática y a la proliferación de publicaciones en la misma.

El doctorando ha realizado un magnífico trabajo, de aplicación tanto a nivel industrial como usuario y ha abierto una nueva línea de investigación sobre energías renovables que promete resultados muy favorables, medioambientalmente hablando. La tesis es rigurosa, bien escrita, muy organizada, con una exhaustiva revisión bibliográfica y portadora de una indudable y reconocida innovación a nivel internacional, como marcan las publicaciones.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, _26_ de _noviembre_ de _2015_

Firma del/de los director/es

Fdo.: _María del Pilar Dorado Pérez_

Agradecimientos

La consecución de esta tesis no ha sido únicamente gracias a mí, ni mucho menos. Sin la colaboración del grupo Biosahe en estos últimos tres meses no hubiera podido ser tan completa. Gracias a todos! Especialmente a Sara, Miguel y David. Además, Sara me guió en los primeros días (hace ya mucho tiempo), en todos estos años no ha cambiado ni su sonrisa ni sus ‘no, chiquilloooo’; espero que permanezcan siempre intactos. En aquellos primeros pasos también me ayudó Jose (lo que se dice, un manitas); los veranos tórridos en el IFAPA fueron menos con su charla y su buen humor.

Muchas gracias a Pilar, lo confieso, la ‘culpa’ de haber terminado la tesis es suya. Hará unos dos años que la tesis la di por perdida pero hace tres meses me comentó que el laboratorio estaba listo para medir. Pilar siempre ha sido muy optimista (aunque el grupo Biosahe, por no dejarla mal, ha hecho lo indecible). A Pilar le solicité, allá por el 2007, que fuera mi directora sin haberla visto jamás; no pudo asistir a clase porque se había fracturado ¿la pierna? Desde entonces nuestra relación se ha forjado a base de tecla, no creo que nos hayamos visto más de diez veces. Eso sí, unos ochocientos correos nos hemos cruzado. Agradecerle su dedicación y entusiasmo y, me temo, que también su paciencia.

Alguien que siempre ha estado ahí apoyándome, ha sido mi amiga Vito. Compañera de trabajo y persona recta como pocas (salvo error u omisión).

Yo no he salido de un huevo, llegar hasta aquí sin mi familia hubiera sido imposible. Mis padres siguen siendo un referente al que aspiro y, además, su aliento y confianza me hacen mejorar. Gracias. Os quiero. Mi hermano, que no está, pero basta llamarlo para que acuda a mi rescate como buen primogénito. Mis sobrinos, Juan y Ana, que me han permitido jugar con ellos y disfrutar y recordar, ya en la lejanía, cómo era yo a esa edad; quién la pillara. Aún no he encontrado respuesta a su inquietud de hace unos cinco años cuando, tirados en el suelo, jugábamos a cualquier cosa: tito, ¿qué quieres ser de mayor? En eso estamos, todavía no lo sé, pero seguro que mientras tanto seguiremos jugando al quién es quién, a la play, hablando de libros, tomando una cerveza o discutiendo de política.

Náyare, gracias por compartir conmigo tus alegrías, tus pensamientos, tus dudas, tus miedos. Gracias por compartir conmigo tu vida.

ÍNDICE

Abreviaturas.....	iv
Lista de figuras.....	vii
Lista de tablas	x
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Geopolítica de los combustibles	1
1.2 Afección a la salud.....	4
1.3 Alternativas a los combustibles fósiles	7
1.3.1 Alternativas a los motores de combustión interna	8
1.3.2 Alternativas a los combustibles convencionales.....	9
1.4 Enfoque de esta tesis	12
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Estructura de la tesis	17
3 REVISIÓN: ALCOHOLES EN MOTORES DIÉSEL	18
3.1 Metanol	23
3.1.1 Propiedades fisicoquímicas.....	24
3.1.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo metanol/gasóleo.....	25
3.1.3 Conclusiones	36
3.2 Etanol	36
3.2.1 Propiedades fisicoquímicas.....	37
3.2.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo etanol/gasóleo.....	38
3.2.3 Conclusiones	51
3.3 Propanol	51

3.3.1	Propiedades fisicoquímicas.....	52
3.3.2	Prestaciones y emisiones del combustible alternativo propanol/gasóleo	52
3.3.3	Conclusiones	55
3.4	Butanol.....	55
3.4.1	Propiedades fisicoquímicas.....	56
3.4.2	Prestaciones y emisiones del combustible alternativo butanol/gasóleo.....	57
3.4.3	Conclusiones	67
3.5	Pentanol.....	68
3.5.1	Propiedades fisicoquímicas.....	69
3.5.2	Prestaciones y emisiones del combustible alternativo pentanol/gasóleo.....	69
3.5.3	Conclusiones	73
3.6	Hexanol.....	74
3.6.1	Propiedades fisicoquímicas.....	74
3.6.2	Prestaciones y emisiones del combustible alternativo hexanol/gasóleo.....	74
3.7	Heptanol.....	77
3.7.1	Propiedades fisicoquímicas.....	77
3.7.2	Prestaciones y emisiones del combustible alternativo heptanol/gasóleo.....	78
3.8	Octanol.....	78
3.8.1	Propiedades fisicoquímicas.....	78
3.8.2	Prestaciones y emisiones del combustible alternativo octanol/gasóleo.....	79
3.8.3	Conclusiones	82
3.9	Nonanol.....	83
3.9.1	Propiedades fisicoquímicas.....	83
3.10	Decanol	83
3.10.1	Propiedades fisicoquímicas.....	83
3.10.2	Prestaciones y emisiones del combustible alternativo decanol/gasóleo	84
3.10.3	Conclusiones	87
3.11	Producción de bioalcoholes	87
4	SELECCIÓN DE LOS ALCOHOLES DE ESTUDIO	95
4.1	Propiedades de un combustible.....	95
4.1.1	Proceso de combustión	95
4.1.2	Otras propiedades exigibles	99
4.2	Propiedades más significativas de un combustible.....	101
4.2.1	Influencia de la estructura molecular.....	104
4.3	Alcoholes seleccionados	108
5	MATERIALES Y MÉTODOS	111

5.1	Caracterización de las mezclas alcohol/gasóleo	111
5.1.1	Densidad	111
5.1.2	Viscosidad.....	112
5.1.3	Punto de inflamación	113
5.1.4	Poder calorífico inferior.....	113
5.1.5	Contenido de oxígeno	115
5.1.6	Punto de obstrucción del filtro en frío	115
5.2	Análisis exerético.....	116
5.2.1	Exergía termodinámica	117
5.2.2	Exergía química	119
5.2.3	Eficiencia exerética.....	121
5.3	Laboratorio de ensayos	121
5.3.1	Ensayos para evaluar las prestaciones. Curvas características	121
5.3.2	Ensayos para evaluar las emisiones	132
6	RESULTADOS	140
6.1	Propiedades de los combustibles	140
6.2	Prestaciones del motor diésel. Curvas características.....	142
6.2.1	Potencia y par motor	142
6.2.2	Consumo de combustible.....	148
6.2.3	Eficiencia	154
6.2.4	Mezcla óptima alcohol/gasóleo.....	160
6.3	Emisiones.....	160
6.3.1	Dióxido de azufre.....	161
6.3.2	Monóxido de carbono	162
6.3.3	Dióxido de carbono.....	163
6.3.4	Óxidos de nitrógeno.....	164
7	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....	167
7.1	Conclusiones relativas a la revisión bibliográfica presentada	167
7.2	Conclusiones relativas a los resultados experimentales obtenidos	168
7.3	Líneas futuras.....	169
8	BIBLIOGRAFÍA.....	170

Abreviaturas

A_{BSFC} :	Superficie de la curva de consumo específico de combustible al freno
A_{BTE} :	Superficie de la curva de eficiencia térmica al freno
A_{Eex} :	Superficie de la curva de eficiencia exergética
A_N :	Superficie de la curva de potencia al freno
a^t :	Exergía termomecánica
a^q :	Exergía química
b_{mep} :	presión media efectiva
$BSFC$:	Consumo específico de combustible al freno
$BSEC$:	Consumo específico de energía al freno
BTE :	Eficiencia térmica al freno
CA ATDC:	Ángulo del cigüeñal después del punto muerto superior
CA BTDC:	Ángulo del cigüeñal antes del punto muerto superior
q_s :	Consumo horario
CH ₄ :	Metano
CLV:	Calor latente de vaporización
CO:	Monóxido de carbono
CO ₂ :	Dióxido de carbono
c_r :	Coefficiente de la reductora
c_{cs} :	Coefficiente de corrección a las condiciones estándar
DMCC:	Sistema de combustión compuesto gasóleo-metanol
E_{comb} :	Eficiencia de la combustión
E_{ex} :	Eficiencia exergética
ESC:	Ciclo Estacionario Europeo
ET:	Eficiencia térmica
FAO:	Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
GEI:	Gases de efecto invernadero

HFC:	Hidrofluorocarbonos
<i>h</i> :	Hora
<i>imep</i> :	presión media efectiva indicada
<i>ISFC</i> :	Consumo específico indicado de combustible
<i>ITE</i> :	Eficiencia térmica indicada
J:	Julio
JRC:	Joint Research Center
<i>M</i> :	Par motor
<i>N</i> :	Potencia al freno corregida a condiciones estándar
N_f :	Potencia al freno
<i>NC</i> :	Número de cetano
NEDC:	New European Driving Cycle
NO:	Monóxido de nitrógeno
NO ₂ :	Óxido nitroso
NO _x :	Óxidos de nitrógeno
O ₂ :	Oxígeno
<i>PCI</i> :	Poder calorífico inferior
<i>PCS</i> :	Poder calorífico superior
PFC:	Perfluorocarbonos
PM:	Peso molecular
PRm:	Tasa premezclada de metanol
<i>Pmáx</i> :	Presión máxima del cilindro
<i>POFF</i>	Punto de obstrucción del filtro en frío
rpm:	Revoluciones por minuto
SF ₆ :	Hexafluoruro de azufre
SO ₂ :	Dióxido de azufre
<i>TCL</i> :	Tasa de calor liberado
<i>tr</i> :	Tiempo de retraso
ρ :	Densidad

v: **Viscosidad cinemática**

Lista de figuras

Figura 1 Evolución del consumo final de energía por sector en la UE- 27 (1000 TJ) [1].....	1
Figura 2 Consumo de energía final por medio de transporte en la UE en 1990 y 2013 (%) [2].....	2
Figura 3 Distribución estimada de las reservas de petróleo crudo en 2014 [3].....	3
Figura 4 Evolución del precio del barril de Brent [4].....	3
Figura 5 Distribución de los gases de efecto invernadero en la UE-28 en el año 2012 [9]....	5
Figura 6 Emisiones medias de CO ₂ de los nuevos turismos en el periodo 2000-2013 [14]...	7
Figura 7 Esquema para la obtención de biocombustibles [20]	11
Figura 8 Distribución de nuevos turismos por combustible [14].....	13
Figura 9 Evolución del número de publicaciones por alcohol [30].....	20
Figura 10 Ejemplo en el que no hay una tendencia clara predominante [31].....	22
Figura 11 Miscibilidad del metanol, etanol, propanol, butanol y pentanol en función de la temperatura y del porcentaje de alcohol [42].....	23
Figura 12 Estructura de los isómeros de butanol.....	56
Figura 13 Producción de butanol [188]	90
Figura 14 Coste de producción evaluando mezclado, distribución y diferencia energética de butanol y gasóleo [189].....	92
Figura 15 Coste de producción de biobutanol en función de la materia prima. Fuente: [190]. Conversión unidades (elaboración propia).	93
Figura 16 Coste de producción en función de la venta de subproductos. Fuente: [190]	93
Figura 17 Fases del proceso de combustión [193].....	99
Figura 18 Esquema flujos del motor.....	116
Figura 19 Vista del banco de ensayos.....	124
Figura 20 Esquema del montaje del analizador [223]	133
Figura 21 NEDC [225].....	136
Figura 22 Ubicación del ciclo NEDC en la curva imep-rpm. Fuente: imagen izquierda [164], imagen derecha [174]	137
Figura 23 Modos estacionarios deducidos del NEDC [226]	138

Figura 24 Relación entre la potencia máxima de las mezclas y la del gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	143
Figura 25 Curvas de potencia al freno de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	144
Figura 26 Relación entre el área de la potencia de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima.....	145
Figura 27 Relación entre el par máximo de las mezclas y el del gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	145
Figura 28 Curvas de par motor de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	146
Figura 29 Curvas de consumo horario de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	149
Figura 30 Relación entre el consumo horario máximo de las mezclas y el del gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	150
Figura 31 Relación entre el consumo específico mínimo de las mezclas y el del gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	151
Figura 32 Curvas de consumo horario de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	152
Figura 33 Relación entre el área de la potencia de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima.....	153
Figura 34 Curvas de eficiencia térmica de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	155
Figura 35 Relación entre la eficiencia térmica máxima de las mezclas y la del gasóleo puro a distintas alimentaciones.....	156
Figura 36 Relación del área de la eficiencia térmica de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima.....	157
Figura 37 Curvas de eficiencia exergética de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a alimentación máxima.....	158

Figura 38 Relación del área de la eficiencia exergética de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima	158
Figura 39 Áreas a alimentación máxima de potencia, consumo específico y eficiencia térmica de las mezclas butanol/gasóleo y pentanol/gasóleo	160
Figura 40 Emisión de dióxido de azufre a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas	161
Figura 41 Emisión de monóxido de carbono a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas ...	163
Figura 42 Emisión de dióxido de carbono a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas	164
Figura 43 Emisión de óxidos de nitrógeno a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas	165

Lista de tablas

Tabla 1 Resumen de los ensayos con metanol.....	34
Tabla 2 Resumen de los ensayos con etanol.....	48
Tabla 3 Resumen de los ensayos con propanol	54
Tabla 4 Propiedades del gasóleo y de los isómeros del butanol.....	57
Tabla 5 Resumen de los ensayos con butanol.....	65
Tabla 6 Resumen de los ensayos con pentanol.....	73
Tabla 7 Resumen de los ensayos con hexanol.....	77
Tabla 8 Resumen de los ensayos con octanol.....	82
Tabla 9 Resumen de los ensayos con decanol	86
Tabla 10 Estado de la tecnología en los biocombustibles de segunda y tercera generación [176].....	88
Tabla 11 Datos de comercialización de E85 en Estados Unidos.....	89
Tabla 12 Resumen del estudio de Festel [189].....	91
Tabla 13 Propiedades del gasóleo (EN-590) y algunos alcoholes.....	110
Tabla 14 Mezclas ensayadas.....	125
Tabla 15 Ciclos de emisiones de gases [224]	134
Tabla 16 Propiedades de las mezclas ensayadas.....	141
Tabla 17 Exergía química de las mezclas ensayadas.....	157

1 INTRODUCCIÓN

El consumo de combustibles fósiles tiene una gran influencia en nuestra sociedad. Por una parte, desde el punto de vista geopolítico y, por otra, por su incidencia en la salud debido a las emisiones que genera la combustión de dichos combustibles.

1.1 Geopolítica de los combustibles

En la sociedad actual los combustibles fósiles suministran energía para infinidad de actividades cotidianas y equipos: generación de energía eléctrica, transporte, calentamiento de agua para la higiene personal, etc. En el caso de la Unión Europea, en la Figura 1 se muestra la evolución y distribución del consumo por actividad para el periodo 1990-2012:

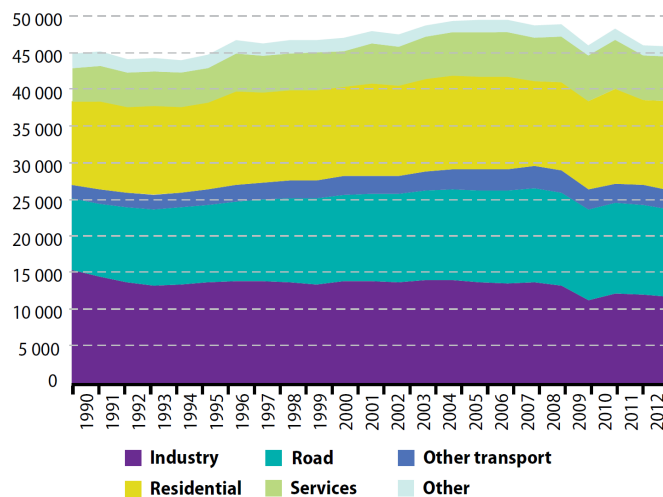


Figura 1 Evolución del consumo final de energía por sector en la UE- 27 (1000 TJ) [1]

Como puede observarse, los sectores que más energía consumen son el residencial, la industria y el transporte; dentro de este último, el transporte por carretera supone un

porcentaje muy importante, aproximadamente, representa un 30% de la energía consumida en el año 2012. En la Figura 2 se representa la distribución del consumo final de energía en la UE-27 para los distintos medios de transporte para los años 1990 y 2013.

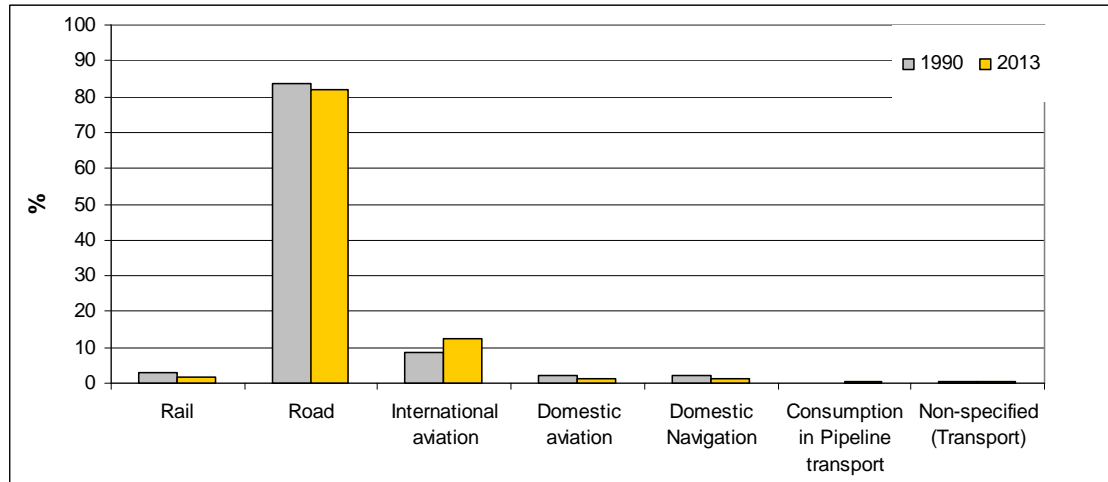


Figura 2 Consumo de energía final por medio de transporte en la UE en 1990 y 2013 (%)

[2]

Durante el periodo 1990-2013 la distribución del consumo no ha variado significativamente, siendo el transporte por carretera el que mayor energía consume; en concreto, el 82 % de la energía consumida por todos los medios de transporte en 2013. El segundo medio de transporte, con un porcentaje claramente inferior, es la aviación, con el 14 % en 2013.

Este consumo de combustible tan acusado y necesario en el transporte hace que sea muy importante, desde el punto de vista geopolítico, conocer la distribución mundial de las reservas existentes. En la Figura 3 se muestra la distribución de estas reservas en 2014.

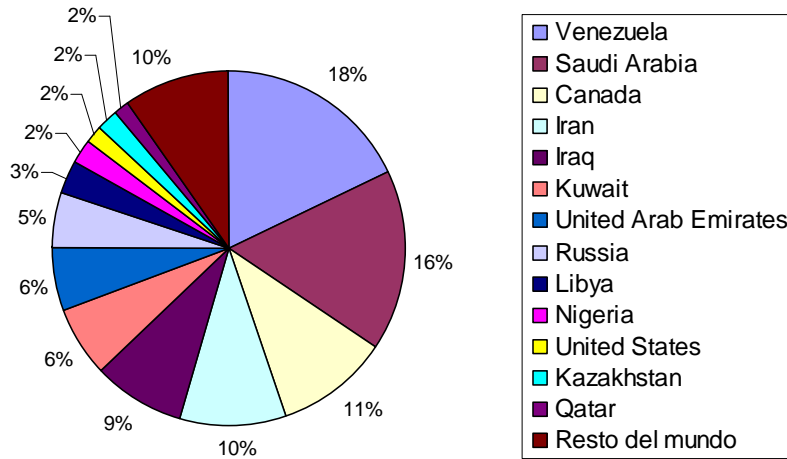


Figura 3 Distribución estimada de las reservas de petróleo crudo en 2014 [3]

Como puede comprobarse no hay un reparto homogéneo a nivel mundial. Este hecho hace que, siendo necesario el petróleo para el sistema productivo de todos los países, unos dispongan de grandes recursos mientras que otros deban importarlo; existiendo, por tanto, una gran dependencia de los países consumidores respecto a los productores.

Por otra parte, el precio del petróleo no es constante y, por distintos y muy diversos motivos, presenta fluctuaciones muy acusadas, tal y como puede observarse en la Figura 4.

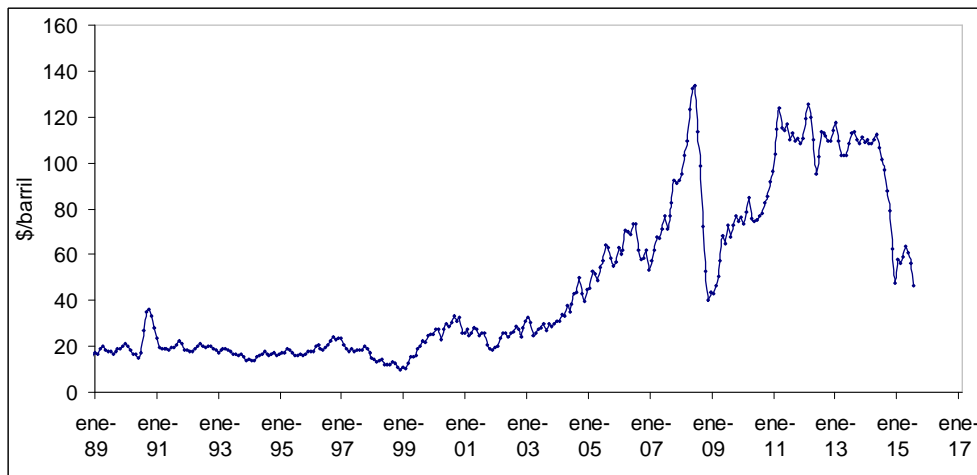


Figura 4 Evolución del precio del barril de Brent [4]

Por todo ello, dada la relevancia de los combustibles fósiles en el día a día de la sociedad actual, a su heterogénea distribución mundial y a su elevado y fluctuante precio es imprescindible la investigación de alternativas que los sustituyan.

1.2 Afección a la salud

Como se ha comentado en el apartado anterior, en la Unión Europea el transporte por carretera representa, aproximadamente, el 30% de la energía final consumida. Este consumo de combustibles en los medios de transporte conlleva, de forma inherente, la emisión de gases a la atmósfera como resultado de la combustión que se produce en los distintos tipos de motor. Estas emisiones contienen, principalmente, contaminantes que son perjudiciales para la salud; particularmente preocupantes son los niveles de material particulado, ozono y dióxido de nitrógeno [5]. Por eso, las administraciones públicas de los distintos países han fomentado una legislación más estricta para, en la medida de lo posible, limitar la afección a las personas de estas emisiones.

En los núcleos urbanos de muchas ciudades de los países de la Unión Europea existen cabinas para controlar la contaminación atmosférica. Según las mediciones que se realizan en estas cabinas, la concentración de material particulado menor de 10 μ y de dióxido de nitrógeno superan los límites establecidos en numerosas ocasiones [6, 7], con la consiguiente disminución de la calidad de vida de los ciudadanos. El incremento continuo de los vehículos diésel es la causa principal de los altos porcentajes de dióxido de nitrógeno y de partículas en las áreas urbanas [6].

La Comisión Europea estima que en 2010, debido a la contaminación atmosférica, 420.00 personas murieron prematuramente en Europa. Además, más del ochenta por ciento de la población urbana de la Unión Europea está expuesta a unos niveles de partículas superiores a los fijados por la Organización Mundial de la Salud, reduciéndose la esperanza de vida en una media de ocho meses y, alcanzando en los lugares más contaminados, una reducción de

hasta dos años [5]. En total, a nivel europeo se pierden anualmente unos 3,6 millones de años de vida debido a los altos niveles de contaminación de la atmósfera [8].

Las emisiones afectan no únicamente a la salud de las personas a nivel local (en los núcleos urbanos), sino que a nivel global también contribuyen a la emisión de gases de efecto invernadero, en adelante GEI. Estos gases son, principalmente:

- el dióxido de carbono (CO_2),
- el metano (CH_4),
- el óxido nítrico (NO_2),
- los hidrofluorocarbonos (HFC),
- el hexafluoruro de azufre (SF_6) y
- los perfluorocarbonos (PFC).

En el documento ‘Acción por el clima’, publicado en noviembre de 2014 por la Comisión Europea, se detalla la contribución de las distintas fuentes de emisión de los GEI en el año 2012 (Figura 5).

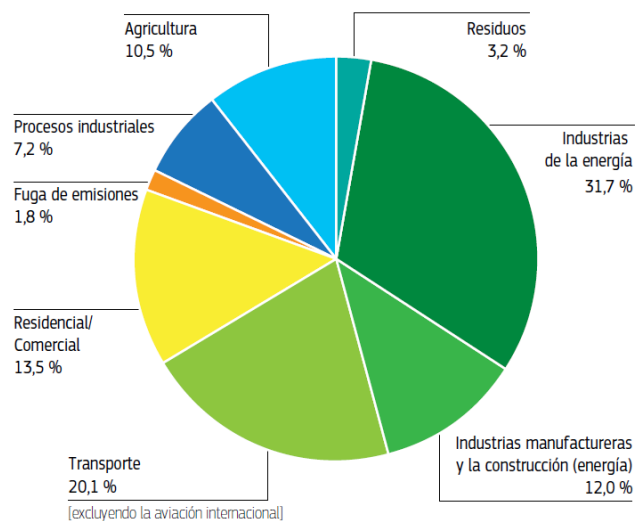


Figura 5 Distribución de los gases de efecto invernadero en la UE-28 en el año 2012 [9]

El sector del transporte es un contribuyente importante en la emisión de GEI, alcanzando el 20% en el año 2012. Los turismos y las furgonetas producen alrededor del 15 % de las emisiones de CO₂ de la Unión Europea mientras que los camiones, autobuses y autocares producen en torno al 5 % de las emisiones de CO₂ [9].

Las actuaciones que se están realizando para minimizar los efectos de estas emisiones tienen una larga trayectoria, adoptándose numerosos objetivos, entre los que destacan:

- En 1998, la Asociación Europea de Fabricantes de Automóviles (ACEA) se comprometió a reducir las emisiones medias de los vehículos nuevos vendidos hasta 140 g de CO₂/km antes de 2008 [10], y en 1999, las asociaciones japonesa y coreana de fabricantes de automóviles, JAMA y KAMA respectivamente, contrajeron el compromiso de reducir las emisiones medias de los vehículos nuevos vendidos hasta 140 g de CO₂/km antes de 2009 [11, 12].
- Por su parte, la Unión Europea fijó como objetivo para 2005 que la emisión media de los turismos nuevos fuera de 120 g CO₂/km. Sin embargo, en 2007 los coches nuevos emitieron una media de 159 gramos de CO₂ por kilómetro. La fecha de su cumplimiento se pospuso tres veces, siendo la última la de 2012 [13]. Pero, tal y como se observa en la Figura 6, no se logró alcanzar dicho objetivo. Por ello, el Parlamento Europeo aprobó una ley que para reducir las emisiones de CO₂ de los coches nuevos desde los 130 g/km para 2015 (una reducción del 18% respecto a 2007) hasta los 95 g/km en 2020 (una reducción del 40% respecto a 2007); el objetivo de los 95 g/km de CO₂ representa el techo de emisiones medias autorizadas para los vehículos comercializados en la Unión. Sin embargo, los vehículos nuevos vendidos en 2013, emitieron una media de 127 gramos de CO₂ por kilómetro, esto significa que el objetivo de 130 g/km establecido para 2015 se ha cumplido con dos años de antelación [9]. En el caso de las furgonetas nuevas, las emisiones medias por kilómetro deberán descender a 175 g en 2017, lo que supone una reducción del 14 % en comparación con los niveles de 2007 de 203 g, y a 147 g en 2020, una reducción suplementaria del 28 % [9].

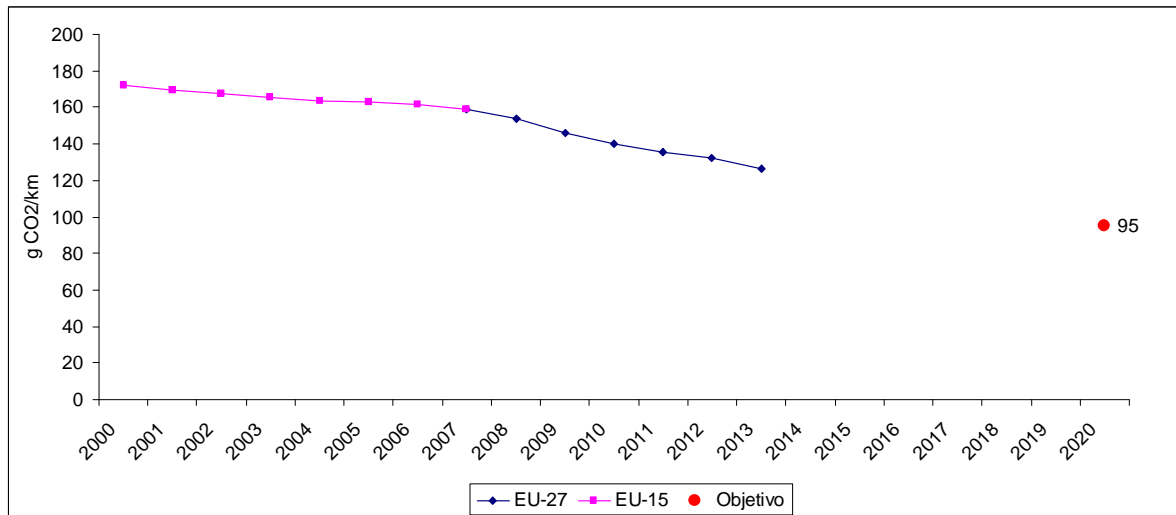


Figura 6 Emisiones medias de CO₂ de los nuevos turismos en el periodo 2000-2013 [14]

1.3 Alternativas a los combustibles fósiles

El hecho de que los combustibles fósiles empleados en el transporte estén distribuidos de forma heterogénea a nivel mundial, más la circunstancia de que la emisión de los gases de combustión sean perjudiciales para la salud, tanto a nivel local como global, ha motivado que se estén llevando a cabo, desde hace muchos años, múltiples investigaciones para encontrar un sustituto real del gasóleo y la gasolina. En la actualidad, las opciones más factibles son:

- Uso de alternativas a los motores convencionales de combustión interna:
 - motores híbridos
 - pila de combustible de hidrógeno
 - motor eléctrico
- Uso de combustibles alternativos a los de origen fósil.

1.3.1 Alternativas a los motores de combustión interna

Híbridos

Los coches híbridos tienen un motor de combustión interna y un motor eléctrico. El motor de combustión se detiene en las paradas del vehículo y el eléctrico ayuda al térmico en los arranques y aceleraciones. Pueden tener un freno regenerativo que aprovecha la energía de frenada para producir electricidad y almacenarla en las baterías acumuladoras. Esta versatilidad de funcionamiento permite un menor consumo y, por tanto, unas menores emisiones aunque el motor de combustión es el que continúa aportando mayor energía. Actualmente, es un vehículo de escasa implantación en el mercado pero en la última década se ha incrementado enormemente su venta.

Pila de combustible de hidrógeno

La pila de combustible es un sistema por el que por medio de una reacción electroquímica se obtiene energía eléctrica, agua y calor. Las emisiones de gases contaminantes son nulas, pero este tipo de motorización tiene, como principales inconvenientes:

- Problemas en el transporte y almacenamiento (baja densidad volumétrica de carga y baja temperatura de licuefacción). Además, el hidrógeno es peligroso en espacios confinados.
- Las pilas de combustible son, en general, más voluminosas que las baterías o los motores.
- La producción de algunos componentes, al no efectuarse a gran escala, implica un coste elevado. Se estima que un coche con pila de combustible cuesta un 30% más que uno de gasolina o gasóleo con prestaciones similares; es de esperar que, conforme la demanda se incremente, los precios se vayan equiparando.
- La tecnología no está completamente desarrollada, especialmente en lo que respecta a su vida útil.

Motor eléctrico

En este tipo de vehículos el motor de combustión ha sido sustituido por uno eléctrico que es alimentado por la energía almacenada en una batería. Presentan el gran inconveniente de no ser suficientemente autónomos y, hasta ahora, sólo presentan ventajas en rutas urbanas; a este hecho hay que sumar que ciertas comodidades, como el aire acondicionado, penalizan bastante la carga de la batería. Aunque serían adecuados para rutas urbanas, la actual relación precio/prestaciones es elevada; por ello, no se ha implantado su utilización en las ciudades. Estos vehículos no emiten gases contaminantes *in situ* sino que son diferidas a la planta de producción de energía eléctrica.

Por el estado actual de las investigaciones, la búsqueda de motores alternativos a los motores convencionales de combustión interna puede representar una solución factible para los futuros vehículos pero no para el parque móvil existente.

1.3.2 Alternativas a los combustibles convencionales

La alternativa a los combustibles convencionales consiste en la sustitución, parcial o total, del combustible fósil empleado (gasolina o gasóleo).

Los combustibles alternativos más utilizados son los biocarburantes. Como biocarburante se entiende un combustible líquido o gaseoso utilizado para el transporte, producido a partir de la biomasa [15]. Se define como 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 [15].

Los biocarburantes son la única alternativa disponible a gran escala para la gasolina y el gasóleo en el sector del transporte [16] y su producción y utilización permiten reducir las

emisiones de gases de efecto invernadero [17]. En la actualidad, los biocarburantes más comunes son el biodiésel (a base de aceites vegetales modificados) y los bioalcoholes, en concreto el bioetanol (producido a partir de plantas que contienen azúcar o almidón):

- Biodiésel: éster metílico producido a partir de un aceite vegetal o animal, de calidad similar al gasóleo, para su uso como biocarburante.
- Bioetanol: etanol producido a partir de la biomasa o de la fracción biodegradable de los residuos, para su uso como biocarburante.

La gran ventaja de los biocombustibles, la que permite que en la actualidad sean una realidad, es que pueden utilizarse en los motores de los vehículos convencionales Otto o diésel sin necesidad de modificarlos cuando se trata de mezclas en las que su proporción es baja, o con pequeñas modificaciones —en determinados motores— en el caso de que se usen sin mezclar [17, 18]. Los inconvenientes fundamentales de los biocarburantes son:

- Que su uso no constituye el método más económico para la reducción de los gases de efecto invernadero, pero es una de las pocas medidas —junto con la mejora de la eficiencia de los vehículos— que brindan una perspectiva realista de lograr, a medio plazo, una reducción a gran escala de las emisiones en el sector del transporte [17].
- Otro inconveniente es que los biocarburantes se pueden producir a partir de cultivos que también pueden utilizarse para fines alimentarios. Son, los llamados biocombustibles de primera generación, aunque existen otras técnicas para la obtención de biocombustibles sin el uso de materia prima empleada para la producción de alimentos (ver Figura 7). A este respecto se ha expresado el temor de que, si aumenta la demanda mundial de biocarburantes, se pondría en peligro la disponibilidad de alimentos a un precio accesible en los países en desarrollo [19]. Por eso, la investigación se está orientando hacia la comercialización de técnicas de producción de biocombustibles de segunda generación que permitan obtener biocarburantes a partir de madera, hierba y algunos otros tipos de residuos [17]. No obstante, la Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y otras organizaciones nacionales e

internacionales desmienten las afirmaciones vertidas en este sentido por diversos colectivos, entre ellos ecologistas, contra los biocombustibles. Según declaró el Dr. Josef Schmidhuber (FAO) en abril de 2007, sólo se está usando el 40% de la tierra arable con fines agrícolas. Y del total de esta tierra, sólo el 1% se ha empleado en biocombustibles. Según las previsiones de la FAO, para el año 2030, este porcentaje ascenderá a un 2%, lo cual en ningún momento supone una amenaza para la producción de los alimentos necesarios. Por otro lado, los combustibles de segunda generación tendrán problemas similares a los de primera en cuanto a abastecimiento, ya que los restos de poda y otros residuos no pueden suministrar la materia prima necesaria para cubrir las necesidades energéticas, precisándose plantaciones destinadas a ese fin, como hoy se hace con los combustibles de primera generación.

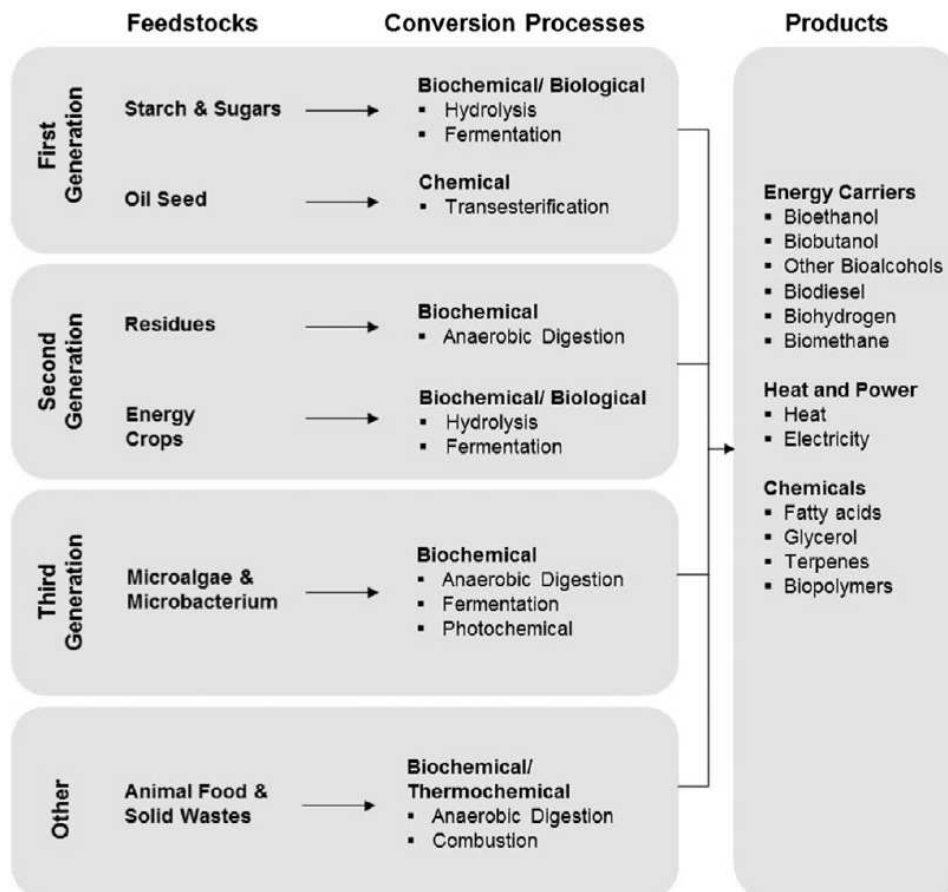


Figura 7 Esquema para la obtención de biocombustibles [20]

Por todo ello, en septiembre de 2013 el Parlamento Europeo pidió que los biocarburantes tradicionales de primera generación se limitaran a un 6 % del consumo de energía en el transporte para 2020 [21], frente al actual objetivo del 10 % con arreglo a la legislación existente (la Comisión había propuesto inicialmente un límite del 5 %). El Parlamento destacó la importancia de un rápido cambio hacia los nuevos biocarburantes procedentes de fuentes alternativas, como algas y residuos, que deberían representar al menos un 2,5 % del consumo de energía en el transporte para 2020 [21].

La búsqueda de combustibles alternativos a los de origen fósil sí podría ser de aplicación al parque móvil existente, siempre y cuando no sea preciso efectuar ninguna modificación significativa en el mismo; es decir, que el combustible alternativo sea compatible con la durabilidad del motor.

1.4 Enfoque de esta tesis

Una vez comentadas someramente las dos alternativas por las que se decanta la investigación, se opta por estudiar un combustible alternativo. La razón principal es que las motorizaciones alternativas presentan el gran inconveniente de que, hasta la fecha, no disponen de una tecnología lo suficientemente avanzada como para ser competitivas frente al motor de combustión, ni en prestaciones ni en precio y, además, no representan una solución para el amplio parque móvil existente, aunque sí son claramente una excelente vía de investigación para futuros vehículos.

El concepto de biorrefinería está ganando interés en los últimos tiempos; puede definirse como las técnicas que posibilitan la producción de todos los derivados del petróleo a partir de biomasa (combustibles, alcoholes, plásticos, productos químicos, productos de alto valor añadido, etc.), aunque en este caso con un origen renovable en lugar de fósil. Dada la necesidad de conocimiento respecto a las biorrefinerías, el Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de

Córdoba ha llevado a cabo diversas investigaciones [22-24]. En este ámbito y dado que los alcoholes son productos que proporciona la biorrefinería, la presente tesis versará sobre el uso de alcoholes mezclados con un combustible fósil como sustituto parcial del mismo.

Puesto que los alcoholes se pueden emplear tanto con motores de ignición (Otto) como de compresión (diésel), considerando que en Europa el 41% de la flota de coches en el 2014 es de este último tipo de motor y que, como se observa en la Figura 8, la venta de vehículos nuevos diésel en los últimos años supera el 50% [25], en la presente tesis se investigará el uso de alcoholes con gasóleo para motores diésel.

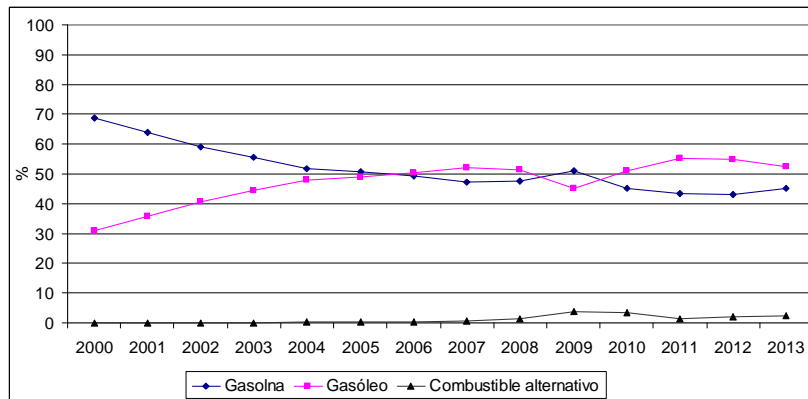


Figura 8 Distribución de nuevos turismos por combustible [14]

Por otro lado, el empleo de alcoholes en los motores (ya sean de gasóleo o gasolina) se ha experimentado con distintas técnicas, unas sin realizar ninguna modificación al motor y otras con ciertas modificaciones para mejorar el comportamiento al emplear el alcohol. Las técnicas más utilizadas para la utilización del combustible alcohol/gasóleo son:

- Pulverización del alcohol. El alcohol es agregado en el colector de aspiración de aire.
- Doble inyección. Sistemas de inyección independiente para cada combustible (alcohol y gasóleo).
- Mezclas directas de gasóleo y alcohol. Dependiendo del alcohol empleado es preciso emplear un aditivo para dar estabilidad a la mezcla.

- Emulsiones de gasóleo y alcohol. Usando un emulsor, cuando es preciso, para prevenir la separación del gasóleo y el alcohol.

De estas cuatro técnicas, la mezcla directa de gasóleo y alcohol es la más interesante porque implica un menor coste y, lo más importante, podría ser de aplicación inmediata puesto que no sería necesario realizar ninguna modificación en el motor, siempre que la concentración empleada del alcohol no suponga ningún deterioro en el mismo.

Las principales dificultades encontradas para utilizar los alcoholes en motores diésel son:

- El menor poder calorífico comparado con el del gasóleo, por lo que sería necesario, en principio, más cantidad de alcohol para obtener las mismas prestaciones.
- La poca miscibilidad de algunos alcoholes cuando se emplean en grandes porcentajes.
- El bajo número de cetano de los alcoholes, lo cual no es recomendable en los motores diésel ya que dificulta la autoignición y aumenta el retraso de la misma [26].
- La pobre capacidad de autoignición de los alcoholes; este hecho es responsable del golpeteo en el motor, causado por la rápida combustión del alcohol vaporizado [27].
- Las escasas cualidades como lubricante que tiene el alcohol comparadas con las que presenta el gasóleo [27, 28].

Por estos motivos, parece recomendable encontrar la mezcla óptima de alcohol/gasóleo en lugar del uso directo de alcohol en los motores diésel. Por todo ello, el enfoque de esta tesis se circunscribe a:

- La búsqueda de un combustible alternativo para intentar paliar la dependencia de los combustibles fósiles en el parque móvil actual. En coherencia con la labor de investigación del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Córdoba, se ha decidido focalizar la

investigación del combustible alternativo en los alcoholes, al ser carburantes que pueden ser producidos en una biorrefinería.

- El combustible fósil de referencia será el gasóleo, por su mayor implantación en la Unión Europea.
- La técnica empleada será la mezcla, por su fácil y económica implantación en el parque automovilístico actual.

2 OBJETIVOS

El objetivo de esta tesis es la determinación de combustibles alternativos para motores diésel con compuestos alcohólicos, entendida como mezcla de gasóleo y alcohol, que permitan competir tanto en prestaciones como en emisiones con el gasóleo. Este objetivo genérico puede desglosarse en los siguientes objetivos concretos:

- Revisión bibliográfica. Revisar la bibliografía publicada sobre ensayos en los que se emplea alcohol como combustible alternativo en los motores de compresión, significando tanto sus prestaciones como sus emisiones así como las conclusiones sobre su utilización.
- Elección del alcohol. Estimar la influencia de la estructura molecular de los alcoholes sobre sus propiedades como combustible para motores diésel y seleccionar el alcohol de estudio de esta tesis.
- Caracterización. Estudiar las propiedades más importantes de los combustibles propuestos.
- Ensayo de prestaciones. Analizar la influencia de las mezclas del alcohol seleccionado con el gasóleo en el rendimiento de un motor diésel y compararlo con el uso de gasóleo 100%.
- Ensayo de emisiones contaminantes. Analizar la influencia de las mezclas del alcohol seleccionado con el gasóleo en las emisiones contaminantes de un motor diésel y compararlo con el uso de gasóleo 100%.

- Relación óptima. Determinar el combustible alternativo óptimo en función de las prestaciones y las emisiones.

2.1 Estructura de la tesis

La estructura de esta tesis es la siguiente.

- En el Capítulo 3 se expone una revisión bibliográfica de los estudios realizados con alcoholes, desde el metanol hasta decanol. Se presta especial atención a las prestaciones y emisiones de los gases de combustión.
- En el Capítulo 4 se estima, en función de la estructura molecular, la tendencia de algunas propiedades importantes en la combustión y, en función de la misma y de las conclusiones de la revisión bibliográfica, se seleccionan los alcoholes que serán ensayados en esta tesis.
- La instalación experimental es el objeto del Capítulo 5. Se presentan tanto los equipos, detallando sus características más importantes, como los procedimientos que se han seguido en la realización de los ensayos. Por último, se especifican los parámetros que han sido medidos o calculados, mostrando, en su caso, las ecuaciones empleadas.
- En el Capítulo 6 se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos en los ensayos.
- Las conclusiones más sobresalientes de esta tesis así como posibles líneas para futuros trabajos son comentadas en el Capítulo 7.
- En el Capítulo 8 se recopila la bibliografía referenciada a lo largo de esta tesis.

3 REVISIÓN: ALCOHOLES EN MOTORES DIÉSEL

Los alcoholes son compuestos orgánicos en los que un grupo alquilo sustituye a uno de los hidrógenos en el agua; un grupo alquilo es un grupo funcional orgánico monovalente formado por la separación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo saturado. Por tanto, los alcoholes son compuestos orgánicos que contienen el grupo funcional OH, presentando como fórmula general: ROH, donde R es cualquier grupo alquilo.

Los alcoholes suelen dividirse en alcoholes inferiores (aquellos de cadena corta) y alcoholes superiores (aquellos de cadena larga). Aunque no hay una definición taxativa en cuanto a qué se entiende por alcohol superior e inferior, en esta tesis se definen como alcoholes superiores a aquellos que contienen más de tres carbonos; es decir, se consideran como alcoholes inferiores los siguientes: metanol, etanol y propanol [29].

En los últimos años, por las causas enumeradas en apartados precedentes, se han buscado e investigado distintas alternativas para la sustitución de los combustibles fósiles, en concreto el gasóleo. Entre las alternativas posibles se han estudiado y ensayado los alcoholes; inicialmente se focalizó el análisis al comportamiento de los alcoholes inferiores pero, recientemente, se han empezado a investigar los alcoholes superiores. Este interés se ha traducido en un incremento de estudios y artículos en los que se emplea el alcohol como complemento o sustitución del gasóleo. Estos estudios abarcan muy variados campos:

- Ensayos de emisiones para evaluar los distintos gases contaminantes producidos en la combustión (óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos inquemados, etc.).
- Prestaciones del motor, tanto en par motor como en consumo específico o eficiencia térmica.
- Estudio de la combustión, efectuando análisis de sensibilidad en cuanto al tiempo y presión de inyección, metodología empleada para la introducción del alcohol, etc. En este tipo de trabajos se miden, entre otros parámetros, el tiempo de retraso de la ignición, la presión máxima del cilindro y la tasa de calor liberado.
- Bioproducción de los alcoholes, analizando desde los primeros métodos de fabricación (primera generación) hasta los más avanzados (cuarta generación).
- Análisis energéticos de la combustión de las mezclas oxigenadas.
- Función de los alcoholes como cosolventes o surfactantes; los alcoholes de cadena corta son los más empleados como coadyuvante en mezclas en las que interviene, además del gasóleo, otro componente que no es miscible con el combustible fósil.
- Fabricación de biodiésel; el metanol y etanol son los alcoholes más empleados en el proceso de transesterificación en la fabricación de biodiésel, aunque también pueden emplearse alcoholes superiores.
- Estudio de la durabilidad de los componentes del motor (metales, elastómeros, plásticos, etc.).

Por tanto, como se puede observar, se están estudiando los alcoholes desde multitud de puntos de vista, no únicamente desde sus prestaciones y emisiones sino también de una forma global como combustible que puede sustituir al gasóleo, investigando su producción, análisis de combustión, durabilidad del motor, etc. Este hecho ha provocado que en los últimos años hayan aumentado de manera significativa los artículos relacionados con los

alcoholes, abarcando distintas áreas de conocimiento: química, termodinámica, mecánica, etc.

Las revisiones bibliográficas de artículos sobre alcoholes lineales que se han localizado abarcan el estudio de, como mucho, tres alcoholes (metanol, etanol y butanol), aunque lo más común es que la revisión se realice sobre un único alcohol. Esta revisión pretende ser algo más ambiciosa y extender el ámbito hasta el decanol. Lo primero que se ha efectuado es una búsqueda en la base de datos Scopus para conocer el número de artículos publicados al respecto. Como ya se ha comentado, los campos en los que se están estudiando los alcoholes son muy diversos y cabe aclarar que lo que se ha buscado son estudios alcohol/gasóleo, no mezclas con biodiésel (ya sean binarias o ternarias). En la Figura 9 se representa la evolución del número de publicaciones por alcohol según la búsqueda anteriormente explicada y realizada en Scopus.

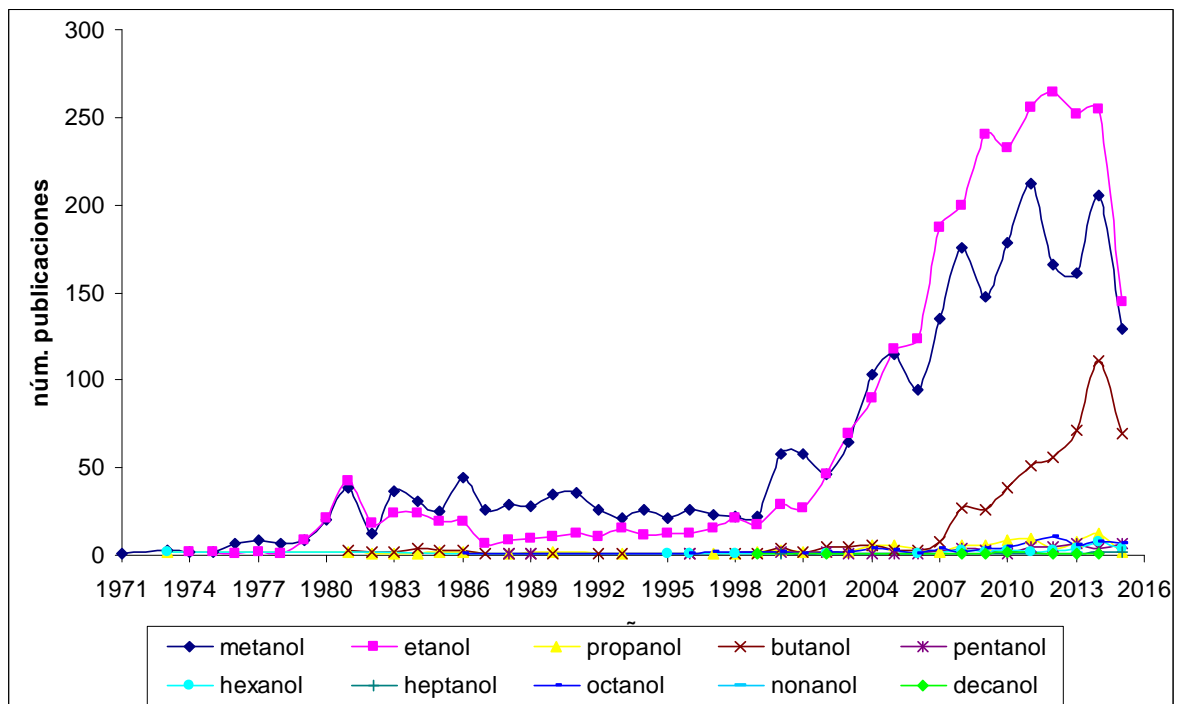


Figura 9 Evolución del número de publicaciones por alcohol [30]

El objeto de esta revisión se circunscribe, exclusivamente, al comportamiento de los alcoholes desde el punto de vista de las emisiones y de las prestaciones y, puntualmente, como surfactante o emulsor o su empleo en la fabricación de biodiésel.

Los artículos que se referencian en cada una de las secciones de los alcoholes han sido escogidos por el número de veces que han sido citados (como índice de la calidad de los mismos) y por el carácter representativo del estudio.

En los apartados siguientes se comentan diferentes trabajos que han estudiado algunos de los diez primeros alcoholes, desde el metanol al decanol. Para no hacer excesivamente extensas las referencias se ha considerado la tendencia en las prestaciones o emisiones (aumento, disminución o igualdad), no detallando, salvo excepciones, si hay algún cambio a baja, media o alta carga; es decir, se indica el comportamiento global del combustible. En aquellos casos en los que no se puede establecer una tendencia clara puesto que no hay un comportamiento global que predomine, porque, por ejemplo, un parámetro es superior al de referencia a media carga pero inferior en el resto del régimen, se ha explicitado esta circunstancia. También cabe aclarar que, por ejemplo, si una mezcla presenta mejores prestaciones hasta media carga pero a partir de ésta el comportamiento empeora y es cualificada en el artículo como un incremento o descenso, se ha optado indicarlo en esta tesis como que no hay una tendencia clara predominante (ya que el comportamiento es distinto a alta o baja carga) aunque el autor aporte un valor numérico al respecto. Por ejemplo, en la Figura 10 se muestra el valor del monóxido de carbono a distintas cargas para dos mezclas de etanol (al 10 y 15%); como se puede comprobar, este contaminante se caracteriza por una variación muy marcada a baja y alta carga. Los autores han constatado un descenso de las emisiones (de hasta un 16%) pero, en esta tesis, se ha considerado como lo más representativo del comportamiento de este contaminante dicha tendencia alternante.

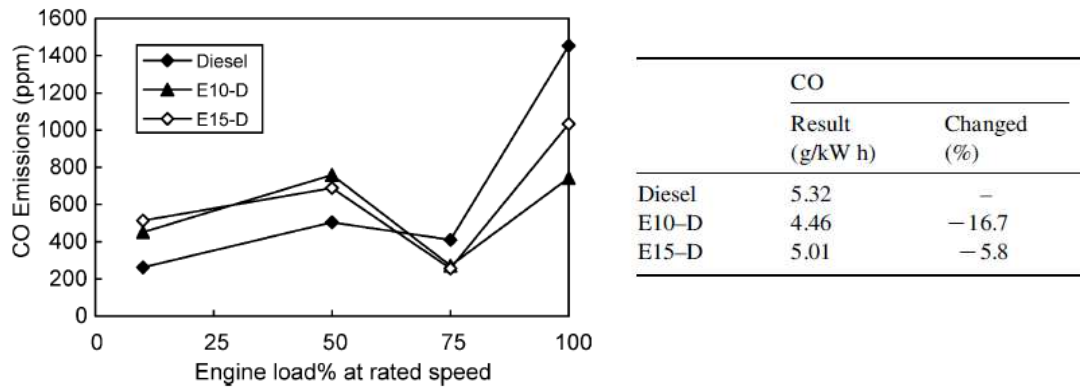


Figura 10 Ejemplo en el que no hay una tendencia clara predominante [31]

Por otra parte, se ha optado por no incluir términos cualitativos (mucho, poco, significativo, insignificante, etc.) aunque así lo reflejaran los autores de los estudios puesto que estos adjetivos son ciertos en el ámbito de cada artículo; sin embargo, pierden sentido cuando se extraen de la publicación y se comparan con otros estudios puesto para lo que un científico puede ser ‘significativo incremento’ para otro es únicamente ‘un incremento’. Dado que el carácter de la revisión es ser lo más ajustada y exacta se ha decidido no emplear adjetivos de esta índole. En relación con este aspecto, únicamente en algunos casos se ha especificado el incremento o reducción de los parámetros para no efectuar un compendio de números que hacen trabajosa la lectura y la comprensión.

Por otra parte, en aquellos trabajos en los que se ensayan dos de los diez alcoholes que abarca esta revisión, el estudio se incluye en la sección de ambos alcoholes pero la comparación en cuanto al comportamiento de uno y otro se ha reflejado, para una mejor comprensión, en el alcohol de cadena más larga.

Al final de cada apartado, y a modo de resumen, se ha incluido una tabla en la que se recopilan los resultados más importantes de los artículos comentados, se han reflejado valores numéricos para aquellos parámetros en los que se ha podido localizar un valor representativo para un amplio rango de prestaciones o emisiones del motor; es decir, no se

han señalado valores para estados puntuales de funcionamiento del motor (una carga y una velocidad determinada).

3.1 Metanol

El metanol, además de ser ampliamente estudiado como combustible, también ha sido empleado en las investigaciones para fabricar biodiésel [32-39]; en algunos estudios se comparó el metanol con otros alcoholes, resultando que el biodiésel con mejores prestaciones fue en el que se usó metanol en la transesterificación [40, 41].

En cuanto al empleo de metanol con gasóleo, la mezcla presenta problemas de solubilidad puesto que el metanol y el gasóleo son muy poco miscibles como puede comprobarse en la Figura 11; de hecho, la baja estabilidad de las mezclas impide que algunas propiedades, especialmente aquellas que se miden a baja temperatura, se hayan podido medir en algunos estudios [42].

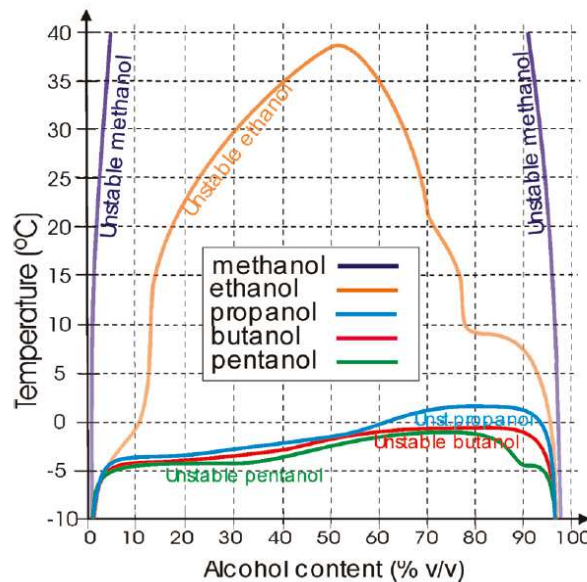


Figura 11 Miscibilidad del metanol, etanol, propanol, butanol y pentanol en función de la temperatura y del porcentaje de alcohol [42]

Por tanto, la cantidad de metanol empleada en las mezclas no puede ser muy elevada. Por este motivo, se usan distintos tipos de aditivos que faciliten esta solubilidad, por ejemplo:

dodecanol [43, 44], ácido oleico [45, 46] e isobutanol [46]. Por otra parte, el metanol es higroscópico y la presencia de agua en la mezcla puede dar lugar a que se produzca la separación en dos fases, por un lado el gasóleo y, por otro, la fase agua/metanol (debido a su afinidad por el agua). Por todos estos inconvenientes, además de las mezclas, se han investigado otras técnicas para poder emplear el metanol como alternativa a los combustibles fósiles; por ejemplo, con la inyección dual, fumigación, emulsiones, etc.

3.1.1 Propiedades fisicoquímicas

El metanol está compuesto por un solo carbono, cuatro hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular CH_4O . A continuación se enumeran las características más reseñables del metanol [47]:

- Líquido incoloro, con suave olor a alcohol.
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del metanol son 65 °C, -98 °C y 12 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 464 °C.
- Higroscópico pudiendo absorber vapor de agua directamente de la atmósfera [48]
- Disolvente polar, miscible con agua, alcoholes, ésteres y la mayoría de los disolventes orgánicos y es levemente soluble en grasas y aceites [48]
- Su vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. Por evaporación de esta sustancia a 20 °C se puede alcanzar con rapidez una concentración de la misma nociva en el aire. Asimismo, reacciona violentamente con oxidantes, provocando peligro de incendio y explosión.
- La absorción de agua puede causar que las mezclas de metanol/gasóleo se separen [49]

3.1.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo metanol/gasóleo

El metanol puro ha sido empleado ampliamente en motores de gasolina [50-52], no así en los motores diésel. La forma más asequible y fácil de utilizar metanol en un motor es mediante la mezcla con el gasóleo. Así, Karabektas y otros [53] estudiaron el comportamiento de cuatro mezclas de gasóleo con cada uno de los siguientes combustibles alternativos: biodiésel, etanol, metanol y aceite vegetal (todos ellos suponían el 15% en volumen de la mezcla). Los ensayos se efectuaron en un motor atmosférico monocilíndrico de inyección directa, con una variación del motor de 1200 rpm a 2800 rpm (con incrementos de 200 rpm) y a plena carga. La mezcla de metanol proporcionó una menor potencia, un mayor consumo de combustible (presentó el peor comportamiento) y, en relación con la eficiencia, la mezcla de metanol fue más eficiente a media y alta carga que el gasóleo. En cuanto a las emisiones, se redujeron las de monóxido de carbono y óxido de nitrógeno pero aumentaron las emisiones de hidrocarburos inquemados. De igual forma, Sayin [43] comparó el comportamiento de mezclas oxigenadas a bajas concentraciones, en concreto metanol y etanol mezclados con gasóleo al 5 y 10%, empleando dodecanol (1%) para estabilizar las mezclas. El ensayo se efectuó a carga constante (30 Nm) variando la velocidad del motor de 1000 rpm a 1800 rpm (con incrementos de 200 rpm) en un motor monocilíndrico atmosférico de inyección directa. Las mezclas de metanol presentaron, respecto al gasóleo, menores emisiones de monóxido de carbono, inquemados y humo; sin embargo, constataron un aumento de los óxidos de nitrógeno y de consumo así como una reducción en la eficiencia térmica (el mínimo valor se evidenció en la mezcla al 10% de metanol).

En algunos casos, para mejorar el comportamiento de la mezcla, se han efectuado análisis de sensibilidad variando algún parámetro del motor: tiempo de inyección, presión de inyección, tasa de recirculación de los gases de escape, etc. De esta forma, Huang y otros [46] estudiaron el comportamiento de tres mezclas de metanol/gasóleo con distintos tiempos de inyección (25°, 21° y 17° del ángulo del cigüeñal antes del punto muerto superior, CA

BTDC); para mejorar la solubilidad se empleó un disolvente (ácido oléico e isobutanol). Las mezclas estuvieron formadas por la siguiente distribución en porcentaje (metanol/gasóleo/disolvente; en peso): 79,86 / 8,96 / 11,18; 71,28 / 13,33 / 15,39; 63,94 / 17,66 / 18,4. Los ensayos se efectuaron a dos velocidades (1500 y 2000 rpm) y a tres cargas (*bmp* del orden de 0,2, 0,4 y 0,6 MPa). Las mezclas oxigenadas presentaron, respecto al gasóleo, un incremento de consumo específico y eficiencia térmica y, en relación con las emisiones, aumentaron los óxidos de nitrógeno pero disminuyeron las emisiones de monóxido de carbono y de humo. La variación del tiempo de inyección tuvo distintos efectos para los contaminantes. Conforme se adelantó el tiempo de inyección, las mezclas con metanol aumentaron las emisiones de óxido de nitrógeno (aunque se redujeron, para un ángulo dado, con el incremento de metanol en la mezcla). A alta carga, las emisiones de monóxido de carbono disminuyeron conforme se retrasó el tiempo de inyección; sin embargo, a media o baja carga el tiempo de inyección afectó levemente a estas emisiones. Las emisiones de humo descendieron conforme se aumentó el adelanto del tiempo de inyección. Con el retraso o aumento del tiempo de inyección, se evidenció poca incidencia en los hidrocarburos inquemados. En cuanto a las prestaciones, el adelanto conllevó una disminución del consumo y un incremento de la eficiencia (estas tendencias eran más evidentes a alta carga).

De igual forma, Sayin y otros [54] estudiaron el efecto del adelanto/atraso de la inyección (15°, 20° y 25° CA BTDC) en mezclas metanol/gasóleo (al 5%, 10% y 15% en volumen); el valor original era 20° CA BTDC. Los ensayos se llevaron a cabo en un motor monocilíndrico atmosférico de inyección directa a distintas cargas (5 Nm, 10 Nm, 15 Nm, 20 Nm) y a régimen constante (2200 rpm). Independientemente del tiempo de la inyección todas las mezclas oxigenadas presentaron, con el incremento de la cantidad de metanol en la mezcla, un incremento en el consumo, en las emisiones de óxidos de nitrógeno (22-69%), dióxido de carbono (14-68%) y una reducción de las emisiones de humo (5-22%), monóxido de carbono (33-52%), inquemados (26-50%) y en la eficiencia térmica. El tiempo de inyección modificó de manera significativa el comportamiento del motor. Así, con el

retraso en la inyección (15° CA BTDC) se obtuvo una reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono y un incremento del humo, inquemados y óxido de carbono. En cambio, con un adelanto en la inyección (25 °CA BTDC) se redujeron las emisiones de humo, inquemados y monóxido de carbono pero, por el contrario, los óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono alcanzaron su máximo. En cuanto al consumo y a la eficiencia térmica, el retraso o adelanto implicó peores resultados que con el tiempo de inyección original.

Canakci y otros [55] también estudiaron el efecto del avance/retroceso de la inyección en mezclas de metanol entre 0% y 15% (con incrementos de 5%). El motor y los ensayos son iguales a los descritos anteriormente [54]. Para el ángulo de inyección original (20° CA BTDC), las mezclas oxigenadas presentaron, respecto al gasóleo, un incremento en el consumo, en las emisiones de óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono; por el contrario, se apreció una disminución de la eficiencia térmica, en la presión del cilindro, en la tasa de calor liberado, del humo, los hidrocarburos inquemados y el monóxido de carbono. Estas tendencias se mantuvieron tanto en el adelanto como en el retraso. En relación con la variación del tiempo de inyección, un retraso en la inyección implicó, respecto a la inyección original, una disminución de la presión máxima en el cilindro, de la tasa de liberación de calor, en la eficiencia de la combustión, de los óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono mientras que el humo, los inquemados y el monóxido de carbono se incrementaron. Un adelanto en la inyección implicó, respecto a la inyección original, una disminución del humo, de los inquemados, del monóxido de carbono y un aumento de la presión en el cilindro, de la tasa de liberación de calor, de la eficiencia de la combustión, óxido de nitrógeno y dióxido de carbono. El retardo o adelanto de la inyección tuvo efectos negativos tanto en el consumo como en la eficiencia térmica.

El efecto de la presión de inyección también fue estudiada por Canakci y otros [56]. Analizaron cómo afectaba la variación de la presión de inyección (180, 200 y 220 bar) en el mismo motor, aplicando idéntico ensayo al comentado anteriormente [54]. La proporción de metanol en las mezclas osciló entre 0% y 15% (con incrementos de 5%). Para la presión

original del motor (200 bar), todas las mezclas con metanol presentaron un aumento en el consumo de combustible mientras que la eficiencia térmica, la presión del cilindro y la tasa de calor liberado disminuyeron. En cuanto a las emisiones, el enriquecer el combustible con un alcohol conllevó un incremento del dióxido de carbono y de los óxidos de nitrógeno pero, por el contrario, una disminución del monóxido de carbono, hidrocarburos inquemados y humo. Al variar la presión de la inyección (a 220 bar y a 180 bar), las prestaciones y emisiones de gases presentaron las mismas tendencias respecto al gasóleo puro. Al disminuir la presión de inyección, la presión del cilindro, la tasa de liberación de calor, la eficiencia en la combustión, las emisiones de dióxido de carbono y de óxidos de nitrógeno disminuyeron pero aumentaron las emisiones de humo, de inquemados y de monóxido de carbono. El aumento de la presión de inyección implicó una disminución de las emisiones de humo, inquemados y monóxido de carbono mientras que la presión del cilindro, la tasa de calor liberado, la eficiencia de la combustión, los óxidos de nitrógeno y el dióxido de carbono aumentaron. La modificación de la presión original, ya sea aumentándola o disminuyéndola, tuvo efectos negativos tanto en el consumo como en la eficiencia térmica.

Del mismo modo, Sayin [57] también estudió cómo afectaba la variación de la presión de inyección a las prestaciones de un motor monocilíndrico alimentado con mezclas de metanol/gasóleo, el alcohol en porcentajes de 5, 10 y 15% (en volumen). Los ensayos se realizaron a tres presiones distintas (180, 200 y 220 bar; siendo el valor original 200 bar) y para un régimen de 2200 rpm y una carga constante de 20 Nm. Las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos inquemados y humo fueron menores en las mezclas oxigenadas que en el gasóleo puro; el aumento de la presión de inyección conllevó una disminución de estos contaminantes para todos los combustibles. En cuanto a las emisiones de los óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono, aumentaron en las mezclas con metanol y el aumento de la presión de inyección incrementó la emisión de ambos. En relación con el consumo, las mezclas oxigenadas presentaron un mayor consumo y todos los combustibles presentaron mejor comportamiento a la presión original.

Sayin y otros [58] estudiaron el efecto de la variación de la presión de inyección (180, 200 y 220 bar) y del adelanto/atraso de la inyección (15°, 20° y 25° CA BTDC) en mezclas metanol/gasóleo (al 5%, 10% y 15% en volumen); los valores originales eran 200 bar y 20°. Los ensayos se llevaron a cabo en un motor monocilíndrico de inyección directa a carga (20 Nm) y régimen (2200 rpm) constantes. Independientemente de la presión y del tiempo de la inyección, todas las mezclas oxigenadas presentaron un incremento en las emisiones de óxidos de nitrógeno y del consumo y una reducción de las emisiones de humo, monóxido de carbono, inquemados y eficiencia térmica con el incremento de la cantidad de metanol en la mezcla. Para el consumo y la eficiencia térmica se obtuvieron los mejores resultados con la presión y el tiempo de inyección original. Para todos los combustibles, el incremento de presión y el adelanto de inyección (de forma independiente) conllevaron una disminución del humo, monóxido de carbono e inquemados pero, por el contrario, un incremento en las emisiones de óxido de nitrógeno.

Como el metanol es poco miscible en el gasóleo, lo que no permite el empleo de elevados porcentajes en las mezclas, se han empleado otras técnicas para aumentar la participación del metanol como combustible alternativo. Entre estas técnicas, una de las más utilizadas es la fumigación. Cheung y otros [59] la emplearon para analizar cómo afectaba el empleo de un catalizador en las emisiones de un motor de cuatro cilindros atmosférico de inyección directa. Los ensayos se efectuaron en tres velocidades (1280, 1920 y 2560 rpm) y a cinco estados de carga (20, 40, 60, 80 y 95%). El porcentaje de metanol fue de 10%, 20% y 30% (este % expresa el porcentaje de la carga del motor a la que hace frente el metanol). Los resultados mostraron una disminución de la eficiencia térmica a baja carga pero no se registraron variaciones importantes a media y a alta carga. Para todos los regímenes de carga y velocidad se constató una reducción de los óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono y material particulado pero, sin embargo, un incremento de hidrocarburos inquemados, dióxido de nitrógeno y flujo de consumo. Para paliar el incremento de estas emisiones se empleó un catalizador de oxidación, obteniendo una reducción tanto de las emisiones de monóxido de carbono como de inquemados.

Zhang y otros [60] analizaron cómo afectaba la fumigación de metanol a las prestaciones de un motor diésel de cuatro cilindros de inyección directa, bajo el régimen de 1920 rpm y cinco estados de carga (46, 92, 138, 184 y 218 Nm); se experimentó con aportaciones de metanol del 10%, 20% y 30% (el % indica la proporción de la carga a la que hace frente la fumigación del metanol). Desde el punto de vista de la combustión, la presión máxima alcanzada en el cilindro descendió a baja y media carga pero, por el contrario, aumentó a alta carga; también se incrementó el máximo de la tasa de calor liberado, el tiempo de retraso (aunque no aumentó significativamente la duración de la combustión) y el consumo. En cuanto a las emisiones, se analizaron únicamente las partículas; obteniendo, por un lado, una reducción de partículas en media y alta carga y, por otro, una disminución del diámetro medio geométrico. Por su parte, Wei y otros [61] estudiaron la doble alimentación de combustible (metanol y gasóleo) con una elevada tasa premezclada de metanol (PRm); el metanol era inyectado en la aspiración y el máximo PRm superó el 70% (el % indica la proporción de la carga a la que hace frente el metanol). Los ensayos se realizaron a 1000 rpm (a una *bmp* de 0,35 y 0,62 MPa) y a 2200 rpm (a una *bemp* de 0,62 y 0,88 MPa) en un motor de un vehículo pesado de seis cilindros turboalimentado. Unos valores elevados de PRm proporcionaron un incremento del valor máximo de la presión del cilindro para cargas alta y media; a baja carga apenas hubo variación o, incluso, disminuyó. Asimismo, también conllevó un mayor tiempo de retraso pero una menor duración de la combustión. Con el incremento de PRm se obtuvieron unas emisiones más elevadas de hidrocarburos inquemados, monóxido de carbono y dióxido de nitrógeno; sin embargo, las emisiones de óxidos de nitrógeno y hollín disminuyeron de forma importante. El empleo de un catalizador de oxidación permitió reducir el incremento de los inquemados, del monóxido de carbono y del dióxido de nitrógeno.

De igual forma Song y otros [62], con el inyector del metanol en el colector de admisión, alcanzaron una contribución del metanol en el caudal total consumido entre 0% y el 70% (en masa). Para ello, estudiaron cómo afectaba un sistema dual (metanol/gasóleo) de alimentación a un motor monocilíndrico de inyección directa. Los ensayos se efectuaron a

dos regímenes (1600 y 2000 rpm) y tres cargas diferentes (*b_{mep}* de 0,35, 0,56 y 0,77 MPa). Los resultados mostraron que la potencia alcanzada con el sistema dual era del mismo orden de magnitud y un menor consumo a alta carga. En cuanto a las emisiones, se observó una reducción en humo y en los óxidos de nitrógeno para cualquier porcentaje de etanol. Sin embargo, las emisiones de inquemados y de monóxido de carbono se incrementaron.

Por otro lado, Tutak y otros [63] ensayaron los alcoholes inferiores metanol y etanol (empleado como E85, 85% de etanol y 15% de gasolina) en un motor de inyección directa, atmosférico y de tres cilindros, sometido a un régimen de 1500 rpm y a tres potencias (8 kW, 16 kW y 24 kW). El metanol y el E85 se introdujeron en el colector de admisión en porcentajes del 20%, 50%, 75% y 90% (porcentaje evaluado como porcentaje de energía) del total de la mezcla metanol/gasóleo y gasóleo/E85. En cuanto a la combustión, conforme se incrementó el contenido de los combustibles oxigenados disminuyó el valor máximo de la temperatura de combustión. A baja y media carga todas las mezclas presentaron una presión máxima del cilindro menor que la del gasóleo puro; la eficiencia térmica disminuyó a media y baja carga, siendo del mismo orden a alta carga. En cuanto a las emisiones, para cualquier carga y porcentaje de alcohol se obtuvo un incremento en las emisiones de monóxido de carbono e inquemados pero una reducción del hollín. Respecto a las emisiones de óxido de nitrógeno, disminuyeron a baja y media carga para cualquier porcentaje, aumentando a alta carga cuando el porcentaje de alcohol era inferior al 50%.

En la fumigación también se han efectuado estudios para mejorar el comportamiento modificando alguno de los parámetros del motor. Con este enfoque, Liu y otros [64] analizaron el efecto de la modificación de la presión de inyección del gasóleo en un vehículo pesado empleando dos combustibles, el metanol y el gasóleo; el inyector del metanol se ubicó en el colector de admisión formando una mezcla pobre de metanol/aire (la presión de inyección del metanol se mantuvo constante). Los ensayos se llevaron a cabo en un motor de 6 cilindros sobrealimentado en un régimen de 1400 rpm y en dos estados de carga (30% y 80%). Las variaciones de presión oscilaron entre 70 y 130 MPa (con

incrementos de 15 MPa). Independientemente del valor de la presión, con la alimentación dual se obtuvieron unas emisiones superiores de dióxido de nitrógeno y carbono, hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono, aunque una reducción en los óxidos de nitrógeno y el humo. En el consumo no se observaron diferencias significativas. En cuanto a cómo afectó la variación de la presión, el sistema dual presentó una disminución de los valores de emisiones a bajas presiones de inyección. El incremento de la presión de inyección conllevó que en el sistema dual disminuyera la duración de la combustión y que aumentara la máxima presión del cilindro. El consumo del sistema dual decreció con el incremento de presión de la inyección, siendo incluso inferior al del gasóleo puro a altas inyecciones. En cuanto a las emisiones, el incremento de la presión de inyección conllevó un aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono y nitrógeno pero una disminución de los humos, monóxido de carbono e inquemados.

En otras investigaciones se ha optado por la fumigación pero gestionando también cuándo se entrega el metanol. Así, Yao y otros [65] estudiaron lo que denominaron el sistema de combustión compuesto gasóleo-metanol (DMCC). En el DMCC el motor empleaba gasóleo tanto en el arranque como a baja carga. A media y alta carga, una proporción constante de gasóleo alimentaba al motor pero, para suministrar la energía extra necesaria, se proporcionaba metanol inyectándolo en el colector de admisión del motor para generar una mezcla homogénea de aire/metanol. Este sistema lo estudiaron en dos tipos de motor de cuatro cilindros, uno atmosférico a un régimen de 2000 rpm y otro turboalimentado a 1600 rpm, ambos sometidos a seis cargas. En ambos motores se obtuvo una reducción del consumo, de las emisiones de humo y óxidos de nitrógeno pero un incremento en el monóxido de carbono e inquemados.

Por otra parte, Yao y otros [66] estudiaron cómo afectaba el uso de un catalizador de oxidación al sistema de combustión compuesto gasóleo-metanol (DMCC) en un motor atmosférico de cuatro cilindros. Los experimentos se realizaron en dos regímenes del motor (2200 rpm y 3200 rpm) y para cinco cargas distintas (10, 25, 50, 75 y 100%). En cuanto a la

combustión, el método DMCC conllevó un aumento del tiempo de retraso, de la tasa de liberación de calor y de la máxima presión del cilindro. Los resultados mostraron que, respecto al gasóleo, el método DMCC (sin catalizador) conllevó una reducción simultánea de humo y óxidos de nitrógeno pero un incremento de los hidrocarburos inquemados y de monóxido de carbono. Sin embargo, el motor con catalizador posibilitó que también se redujeran las emisiones tanto de los inquemados como del monóxido de carbono.

Este sistema DMCC también fue estudiado modificando el tiempo de inyección. Así, Liu y otros [67] estudiaron el efecto del tiempo de inyección en el sistema de combustión compuesto gasóleo metanol (DMCC) definido en Yao y otros [65]; el inyector del metanol se ubicó en el colector de admisión formando una mezcla pobre de metanol/aire (el ratio de sustitución del etanol fue del 20%, 30%, 40% y 50%). Los ensayos se realizaron en un motor de vehículos pesados de 6 cilindros sobrealimentado, en un régimen de 1400 rpm, a la misma presión media efectiva y los tiempos de inyección de gasóleo siguientes: -3° , -1° , 2° y 6° CA ATDC. Los resultados mostraron que, respecto al gasóleo, para todos los valores de tiempo de inyección y ratio de sustitución del metanol, el DMCC presentó un incremento de las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos inquemados y dióxido de nitrógeno, mientras que las emisiones de óxidos de nitrógeno y hollín disminuyeron. El DMCC presentó, conforme el tiempo de inyección se adelantó, una disminución de las emisiones de hidrocarburos y de monóxido de carbono pero un aumento de los óxidos de nitrógeno. En la Tabla 1 se presenta un resumen de los estudios anteriormente comentados.

Tabla 1 Resumen de los ensayos con metanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Metanol (v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Análisis	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[53]	Metanol 15 %, Etanol 15% Biodiésel 15% Aceite vegetal 15%	---	Mezcla	Gasóleo	M15	▼	▼	▲	---	---	---	▲	◆	N: ▼
	MC ID Atm	1200 a 2800 rpm plena carga	---											
[43]	Metanol (5, 10 %) Etanol (5, 10 %)	dodecanol (1%)	Mezcla	Euro Diésel	M5, M10	▲	▼	▼	▼	---	---	▲	▼	---
	MC ID Atm	1000 a 1800 rpm carga cte	---											
[46]	8.96, 13.33, 17.66 %	Ácido oleico e isobutanol (11.18-18.4%)	Mezcla	Gasóleo	M8.96, M13.33, M17.66	◆	▼	=	▼	---	---	▲	---	ET: ▲
	motor de compresión	1500 y 2000 rpm 3 cargas	Tiempo de Inyección (25, 21, 17 CABTDC)		Adelanto inyección	▲	◆	=	▼	---	---	▼	---	ET: ▲
[54]	5, 10, 15 %	---	Mezcla	Euro Diésel	M5, M10, M15	▲ 22-69 %	▼ 33-52 %	▼ 26-50 %	▼ 5-22 %	---	---	▲	▼	CO2: ▲ 14-68 %
	MC ID Atm	2200 rpm 4 cargas	Tiempo de Inyección (15, 20 y 25 CA BTDC)		Adelanto inyección	▲	▼	▼	▼	---	---	▲	▼	CO2: ▲
[55]	5, 10, 15 %	---	Mezcla	Euro Diésel	M5, M10, M15	▲ 6-74 %	▼ 15-85 %	▼ 13-48 %	▼ 7-32%	---	---	▲	▼	CO2: ▲ 8-22% Ecomb: =
	MC ID Atm	2200 rpm 4 cargas	Tiempo de Inyección (15, 20 y 25 CA BTDC)		Adelanto inyección	▲	▼	▼	▼	---	---	▲	▼	CO2: ▲ Ecomb: ▲
[56]	5, 10, 15 %	---	Mezcla	Euro Diésel	M5, M10, M15	▲ 7-35%	▼ 10-50 %	▼ 11-46 %	▼ 7-32%	---	---	▲	▼	CO2: ▲ 5-51% Ecomb: ▲ BSEC: ▲ Pmáx: ▼ TCL: ▼
	MC ID Atm	2200 rpm 4 cargas	Presión de Inyección (220, 200 y 180 bar)		Incremento presión	▲	▼	▼	▼	---	---	▲	▼	CO2: ▲ Ecomb: ▲ BSEC: ▲ Pmáx: ▲ TCL: ▲
[57]	5, 10, 15%	---	Mezcla	Euro Diésel	M5, M10, M15	▲ 4-51 %	▼ 16-57 %	▼ 22-61 %	▼ 2-15%	---	---	▲	---	CO2: ▲ 12-89%
	MC ID	2200 rpm 1 carga	Presión de Inyección (220, 200 y 180 bar)		Incremento presión	▲	▼	▼	▼	---	---	▲	---	CO2: ▲
[58]	5, 10, 15 %	---	Mezcla	Euro Diésel	M5, M10, M15	▲	▼	▼	▼ 12.5-17.7 %	---	---	▲	▼	---
	MC ID Atm	2200 rpm 1 carga	Presión de Inyección (220, 200 y 180 bar) Tiempo de Inyección (15, 20 y 25 CA BTDC)		Adelanto inyección	▲	▼	▼	▼	---	---	▲	▼ 7.5-26.7 %	---
					Incremento presión	▲	▼ 26.7-50%	▼ 19-48 %	▼	---	---	▲	▼	---

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Metanol (v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Análisis	NOX	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[59]	10, 20, 30% (respecto a la carga)	---	Inyección colector admisión	Euro V Diésel	M10, M20, M30	▼ 5.6-27.5 %	▲	▲	---	▼ 9-48%	---	▲ ¹	◆	CO2: ▼ 1.2-7.4% NO2: ▲ 2.9-5.7 veces
	4C ID Atm	1280, 1920 y 2560 rpm 5 cargas	---											
[60]	10, 20, 30 %	---	Inyección colector admisión	Euro V Diésel	M10, M20, M30	---	---	---	---	▲	---	▼	---	Pmáx: ◆ TCL: ▲
	4C ID	1920 rpm 5 cargas	---											
[61]	0-70 % (respecto a la carga)	---	Inyección colector admisión	Gasóleo	M(0-70)	▼	▲	▲	---	---	▼ 84.0-48.8%	---	---	NO2: ▲ Pmáx: ▲
	6C vehículo pesado turboalimentado	1000 y 2200 rpm 2 cargas	---											
[62]	0 a 70% (% en masa)	---	Inyección colector admisión	Gasóleo	M(0-70)	▼	▲	▲	▼	---	---	◆	◆	---
	MC ID	1600 y 2000 rpm 3 cargas	---											
[63]	M20, 50, 75 y 90% (% en energía) y E85 (mismos %)	---	Inyección colector admisión	Gasóleo	M20	◆	▲	▲	---	---	▼	---	▼	---
	3C ID Atm	1500 rpm 3 cargas	---		M50, M75, M90	▼	▲	▲	---	---	▼	---	▼	---
[64]	42.96-50.85% (sustitución de gasóleo)	---	Inyección colector admisión	Gasóleo	M42.96-M50.85	▼ 42.3-23.14%	▲	▲	▼	---	---	◆	---	NO2: ▲ CO2: ▼
	6C vehículo pesado sobrealimentado	1400 rpm 30 y 80% carga	Presión de Inyección (70 a 130 MPa)		Incremento presión	▲	▼	▼	▼	---	---	▼	---	NO2: ▲ CO2: ▲ Pmáx: ▲
[65]	No especificado	---	Inyección media y alta carga (DMonoCC)	Gasóleo	Motor turboalimentado	▼ 10 %	▲	▲	▼	---	---	▼ 2.8 % máx	---	---
	4C ID	1 velocidad 6 cargas	Motor atmosférico Motor turboalimentado		Motor Atmosférico	▼ 8 %	▲	▲	▼	---	---	▼ 11.6 % máx	---	---
[66]	No especificado	---	Inyección media y alta carga (DMonoCC)	Gasóleo	Sin catalizador	▼ 40 %	▲ 1.4 veces	▲ 4 veces	▼ 50 % máx	▲ 2 veces	---	---	---	Pmáx: ▲ TCL: ▲
	4C ID	13-modos-ECE R49 (2200 y 3200 rpm)	Con o sin catalizador		Con catalizador	▼ 40 %	▼ 70 %	▼ 47 %	▼ 80 % máx	▼ 11 %	---	---	---	Pmáx: ▲ TCL: ▲
[67]	20, 30, 40 y 50% (sustitución gasóleo)	---	Inyección colector admisión	Gasóleo	M20, M30, M40, M50	▼	▲	▲	---	---	▼	◆ ²	---	NO2: ▲
	6C vehículo pesado sobrealimentado	1400 rpm una carga	Tiempo de Inyección (-3, -1, 2 y 6 CA ATDC)		Adelanto inyección	▲	▼	▼	---	---	▼	▼ ²	---	NO2: =

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

=, el combustible alternativo presenta unos valores similares a los del combustible de referencia (generalmente, gasóleo)

1 Consumo horario

2 Consumo de energía

3.1.3 Conclusiones

De los estudios comentados se deduce que el metanol tiene algunas ventajas respecto al gasóleo, como tendencia general presenta una disminución de monóxido de carbono, de hidrocarburos inquemados, de humo y hollín. Sin embargo, el empleo de metanol conlleva un incremento de las emisiones de óxidos de nitrógeno, una pérdida de la eficiencia térmica y un aumento del consumo (debido, principalmente, al menor poder calorífico del metanol). La modificación de los parámetros de inyección ha conllevado, de forma general, una reducción de las emisiones de humo, monóxido de carbono e hidrocarburos pero, como contrapartida, un aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno y un aumento del consumo acompañado de una pérdida de la eficiencia térmica. La fumigación de metanol en el colector de admisión ha reducido las emisiones de los óxidos de nitrógeno respecto al gasóleo pero ha aumentado las emisiones los hidrocarburos inquemados y el monóxido de carbono aunque sin penalizar las emisiones de humo u hollín; en cuanto al consumo y a la eficiencia térmica, la fumigación consigue aproximar sus valores a los presentados por el gasóleo.

3.2 Etanol

El etanol, también conocido como alcohol etílico, ha sido muy estudiado tanto en la búsqueda de un combustible alternativo en los motores de compresión como en la fabricación de biodiésel [32-41]. También ha sido empleado como surfactante [68, 69].

Generalmente, las mezclas de etanol y gasóleo se realizan con etanol anhidro porque el etanol no es soluble o tiene muy poca solubilidad en el gasóleo. La solubilidad de la mezcla etanol/gasóleo depende de los hidrocarburos que conformen el gasóleo, del contenido en cera y de la temperatura ambiente, así como del contenido en agua de la mezcla [70]. Por ello, en muchas ocasiones es imprescindible el empleo de un aditivo que facilite la mezcla. Aún así, en los estudios en los que se emplea el etanol como complemento al combustible fósil el porcentaje empleado no suele ser muy elevado.

La solubilidad del etanol en gasóleo es mejor que la del metanol (Figura 11), aún así en rangos no muy elevados de temperatura y bajas concentraciones las mezclas no son estables. Además, la estabilidad de las mezclas disminuye en presencia del contenido de agua aunque puede mejorar con el empleo de aditivos y con el incremento de la temperatura; de hecho, algunos estudios han limitado su aplicación a porcentajes no comprendidos en el intervalo 12-78% (en volumen) si la temperatura está por encima de los 10 °C y no se emplean aditivos [42]. Por eso, al igual que en el metanol, para que el etanol pueda sustituir una mayor proporción de combustible fósil se emplean otras técnicas como puede ser la doble inyección, ya sea directamente en el cilindro o en el colector de admisión.

3.2.1 Propiedades fisicoquímicas

El etanol está compuesto por dos carbonos, seis hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular C_2H_6O . A continuación se enumeran las características más reseñables del etanol [47]:

- Líquido incoloro, con olor característico y altamente volátil.
- Disolvente polar y miscible en agua.
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del metanol son 79 °C, -117 °C y 13 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 363 °C.
- El vapor se mezcla fácilmente con el aire, provocando mezclas explosivas e inflamables. A temperaturas de 20 °C se pueden alcanzar con bastante lentitud concentraciones nocivas en el aire.
- Reacciona lentamente con algunos reactivos, y violentamente con algunos oxidantes fuertes, originando en ambos casos peligro de incendio y explosión.
- El etanol puro arde sin humo y es difícil ver la llama azul.

3.2.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo etanol/gasóleo

Nagarajan y otros [71] estudiaron las prestaciones del etanol puro en un motor monocilíndrico; los ensayos se efectuaron a 1500 rpm y cuatro niveles de carga (25, 50, 75 y 100%). Para facilitar la ignición del etanol en el colector de admisión se introdujo dietil éter (en torno al 3% en carga) y también se empleó un 1% de aceite de ricino como lubricante. Los resultados mostraron un incremento de las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados. Sin embargo, aumentó la eficiencia térmica y disminuyeron las emisiones de humo y óxidos de nitrógeno.

Generalmente, cuando el etanol se emplea como combustible, no se estudia puro, como lo efectuaron los autores anteriores, sino mezclándolo con el gasóleo y, en algunos casos, añadiendo aditivos estabilizadores para que no se produzca la separación de los combustibles [70, 72-77]. Li y otros [31] emplearon un aditivo estabilizador (1,5%) en los estudios de mezclas de gasóleo con etanol (porcentajes comprendidos entre 5 y 20% en volumen, con incrementos de 5%). Los ensayos se realizaron a dos regímenes (2200 y 1760 rpm) y varios estados de carga. Los resultados para todas las mezclas mostraron un incremento tanto del consumo como de la eficiencia y las emisiones de humo se redujeron para todas las mezclas excepto para la que contenía un 5%. En las mezclas del 10% y 15%, a través del ensayo de 8 modos, se evaluaron las emisiones de hidrocarburos inquemados, que aumentaron, y los óxidos de nitrógeno, que se redujeron; en cuanto a las emisiones de monóxido de carbono aumentaron a baja y media carga pero disminuyeron a carga alta.

En otros casos, a pesar de estudiar porcentajes significativos no se emplearon aditivos. Ajav y otros [78] ensayaron, en un motor monocilíndrico de velocidad constante (1500 rpm) y a cuatro niveles de carga (25, 50, 75 y 100%), mezclas etanol/gasóleo con porcentajes del 5, 10, 15 y 20 % de este último. En las mezclas oxigenadas se redujeron las emisiones de monóxido de carbono y de óxidos de nitrógeno. En cuanto al rendimiento, se obtuvo un aumento en el consumo y una disminución en la eficiencia térmica. Magín y otros [79]

ensayaron mezclas de gasóleo y etanol, con un 10% del alcohol (en volumen) y sin empleo de aditivos, en un motor de cuatro cilindros, turboalimentado de inyección directa sometido a cinco puntos del New European Driving Cycle (NEDC). La mezcla con etanol presentó un aumento en el consumo y en la eficiencia y, respecto a las emisiones, un descenso en el humo y en el material particulado (también en el diámetro medio de las partículas) y unas emisiones similares de los óxidos de nitrógeno e inquemados, excepto a alta carga y baja carga, respectivamente, en las que el alcohol presentó unos valores superiores. Por su parte, Armas y otros [80] evaluaron las emisiones de un motor de cuatro cilindros turboalimentado de inyección directa (con catalizador) sometido al NEDC y alimentado por dos mezclas oxigenadas, 10% de etanol y 16% de butanol (en volumen). La mezcla de etanol presentó, respecto al gasóleo, unos valores similares de dióxido de carbono, mayores emisiones en óxidos de nitrógeno e inquemados pero una reducción de monóxido de carbono, humo y material particulado (valor estimado). Armas y otros [81] también estudiaron, en un motor similar al estudio precedente, el arranque en frío y en caliente de dos mezclas que contenían 10% de etanol (en volumen) y 16% de butanol (en volumen); se fijaron estos porcentajes en los dos alcoholes para que ambas mezclas tuvieran, aproximadamente, un contenido en oxígeno similar (3,3 % en masa). En el ensayo de arranque en frío la temperatura del refrigerante, la del lubricante y la del ambiente era de 17 °C; en caliente menor de 90 °C para el refrigerante y lubricante y de 17°C la del ambiente. En el arranque en caliente la mezcla de etanol, respecto al gasóleo, redujo las emisiones de humo, material particulado y óxidos de nitrógeno, mientras que las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados fueron similares a los del gasóleo. En el arranque en frío, el etanol presentó peor comportamiento que el gasóleo, debido a la inestabilidad de la combustión y a la ineficiencia del catalizador.

También se ha estudiado ampliamente la estabilidad de las mezclas, analizando cómo afectaba tanto el transcurso del tiempo como la temperatura. Torres-Jiménez y otros [82] estudiaron las propiedades fisicoquímicas de tres mezclas de gasóleo mineral con etanol, con porcentajes de etanol (en volumen) de 5, 10 y 15%. Concluyeron, por un lado, que

todas las mezclas presentaron valores próximos al gasóleo salvo en la temperatura de autoignición y, por otro, que hasta un 15% en volumen de etanol pudo emplearse en mezclas con gasóleo puesto que la temperatura de autoignición y la estabilidad de la mezcla pudieron mejorarse con el uso de aditivos. En cuanto a la estabilidad, comprobaron que únicamente a partir de 30 °C las mezclas permanecían en una única fase; sin embargo, para temperaturas comprendidas entre 8 y 25 °C, en menos de un mes todas las mezclas iniciaron la separación en dos fases. De igual forma, Huang y otros [75] estudiaron la solubilidad y el comportamiento de mezclas etanol/gasóleo empleando n-butanol como aditivo. Los porcentajes, en volumen, de etanol ensayados fueron 10%, 20%, 25% y 30%. Los ensayos de estabilidad y solubilidad mostraron que ninguna mezcla, en un intervalo de dos horas a tres días, era estable, formándose dos fases; por ello, emplearon n-butanol en un 5%. Los ensayos de emisiones se realizaron para dos regímenes (1500 y 2000 rpm) y a distintas potencias (desde 1 kW a 10 kW) en un motor monocilíndrico de inyección directa. En cuanto a las prestaciones, todas las mezclas fueron menos eficientes térmicamente (excepto a alta carga) y presentaron un mayor consumo. En relación con las emisiones, las mezclas oxigenadas emitieron menos monóxido de carbono (a media/alta carga) y humos pero aumentó la emisión de inquemados. En cuanto a la emisión de óxido de nitrógeno, únicamente disminuyó para todos los ensayos en la mezcla al 20% de etanol.

Algunos investigadores han confrontado las prestaciones que ofrece el etanol respecto a otros alcoholes. Comparándolo con el metanol, Karabektas y otros [53] estudiaron el comportamiento de cuatro mezclas de gasóleo con cada uno de los siguientes combustibles alternativos: biodiésel, etanol, metanol y aceite vegetal (todos ellos suponían el 15%, en volumen, de la mezcla). El motor y el ensayo fueron los descritos en la sección de metanol de esta tesis doctoral. Las mezclas de etanol, respecto al gasóleo, proporcionaron una menor potencia y un mayor consumo de combustible. En relación con la eficiencia, la mezcla de etanol fue más eficiente a media y alta carga. En cuanto a las emisiones, se redujeron la emisión de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno pero aumentaron los hidrocarburos inquemados. La mezcla con etanol, comparándola con la del metanol, obtuvo un menor

consumo y menores emisiones de inquemados. Sayin [43] también comparó el comportamiento del metanol y etanol mezclados con gasóleo al 5 y 10% (emplearon 1% de dodecanol para estabilizar las mezclas de los dos alcoholes). El motor y el ensayo han sido descritos en la sección de metanol de esta tesis. Las mezclas de etanol, respecto al gasóleo, presentaron menores emisiones de monóxido de carbono, inquemados y humo pero aumentaron los óxidos de nitrógeno y el consumo y se redujo la eficiencia térmica. Las mezclas de etanol tuvieron, respecto a las de metanol a igual porcentaje, un menor consumo y una mayor eficiencia y una reducción de los inquemados pero un aumento de las emisiones de monóxido de carbono. De las mezclas oxigenadas, el etanol al 5% presentó la mayor eficiencia térmica y el menor consumo.

El estudio del etanol como combustible también se ha efectuado con distintos tipos de motores para corroborar que las mezclas con gasóleo podían representar una opción al combustible fósil. Así, Satgé y otros [83] estudiaron el comportamiento de las mezclas etanol/gasóleo en un motor monocilíndrico de inyección directa (DI) y en un motor de cuatro cilindros de inyección indirecta (IDI). Las mezclas contuvieron porcentajes del 10% de etanol para el motor DI y del 20% de etanol para el motor IDI; también se analizó el empleo o no de 2% de aditivo para mejorar el número de cetano, la viscosidad y la estabilidad. Tras la caracterización de las mezclas se analizó su comportamiento; para ambos motores la mezcla de etanol presentó una menor potencia y una reducción en las emisiones de óxidos de nitrógeno, pero un incremento en los inquemados; las emisiones de monóxido de carbono presentaron valores similares. En la mezcla que utilizó aditivo se redujeron las emisiones de hidrocarburos inquemados. De igual modo, Rakopoulos y otros [74] estudiaron las mezclas en un motor monocilíndrico de alto régimen e inyección directa a régimen constante (2000 rpm) y tres presiones medias efectivas (1,40 bar, 2,57 bar y 5,37 bar). El combustible de estudio estaba formado por gasóleo de bajo contenido en azufre, etanol (al 5%, 10% y 15%, en volumen) y aditivo (1,5% para homogeneizar la mezcla). Las mezclas de etanol presentaron, para todas las cargas, unos valores similares de consumo y eficiencia térmica, aunque algo más elevados. En relación con las emisiones, se redujeron

las de humo, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno; por el contrario, se constató un aumento de los hidrocarburos inquemados. Por otro lado, las mezclas de etanol también han sido estudiadas en los vehículos pesados. Así, Rakopoulos y otros [73] estudiaron las mezclas de gasóleo de bajo contenido en azufre con etanol (en porcentajes del 5 y 10 %, en volumen y empleando 1,5% de aditivo para homogeneizar la mezcla) y con butanol (en porcentajes del 8 y 16%). El ensayo se efectuó en un motor de seis cilindros de un vehículo pesado (de un minibús), turboalimentado y de inyección directa, alimentado a dos velocidades (1200 y 1500 rpm) y con tres estados de carga (20%, 40% y 60%). En relación con los parámetros de la combustión, se incrementó el tiempo de retraso, la presión máxima del cilindro disminuyó y la temperatura del cilindro se redujo en la primera parte de la combustión. Las emisiones de humo y óxidos de nitrógeno disminuyeron; mayor fue la reducción cuanto mayor era el porcentaje de etanol, mientras que el consumo y la eficiencia térmica aumentaron. En un motor de vehículo pesado y en el mismo tipo de ensayo, Rakopoulos y otros [76] obtuvieron resultados análogos al estudio previo realizado en un motor de alto régimen [74].

Uno de los inconvenientes más importantes del etanol es el bajo número de cetano que tiene, 11 frente a los 45-50 del gasóleo. Por este motivo, también ha sido analizado el uso de aditivos para paliar esta desventaja. Xing-Cai y otros [84] analizaron el comportamiento de las mezclas etanol/gasóleo empleando un aditivo, en 0,2 y 0,4% en volumen, para la mejora del número de cetano; el etanol se añadió a la proporción fija del 15%. Utilizaron un motor de cuatro cilindros atmosférico de inyección directa. Las mezclas de etanol/gasóleo sin aditivo mostraron una presión máxima del cilindro menor y un aumento del consumo y de la eficiencia. En cuanto a las emisiones, disminuyeron tanto los óxidos de nitrógeno como el humo pero, por el contrario, se incrementaron las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados. Las mezclas con aditivo presentaron las mismas tendencias que las que carecían de él, pero con un mejor comportamiento y, en especial, la que tenía un mayor porcentaje. También Li y otros [70] analizaron los aditivos para mejorar el número de cetano. Estos autores estudiaron el comportamiento de mezclas de etanol (en porcentajes,

en volumen, del 5, 10, 15 y 20%) y, para estabilizar la mezcla, emplearon un estabilizador (1,5%); en la mezcla del 15% se utilizó aditivo (0,2%) para mejorar el número de cetano. Los ensayos se efectuaron en un motor monocilíndrico a 2200 y 1760 rpm y varios estados de carga. Las mezclas oxigenadas mostraron un incremento tanto del consumo como de la eficiencia térmica. En relación con las emisiones, los humos, las emisiones de óxido de nitrógeno y monóxido de carbono disminuyeron. Sin embargo, las de hidrocarburos inquemados aumentaron. La mezcla que contuvo el aditivo de cetano mejoró las emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno pero empeoró las de inquemados. Además, comprobaron que el empleo de etanol aumentó el tiempo de retraso y redujo la duración total de la combustión y la máxima temperatura del cilindro. También Liu y otros [85] estudiaron la mejora de las prestaciones y de las emisiones con el empleo del 2-nitrato de etilhexil en porcentajes del 0,3% y del 0,6% (en volumen) como aditivo para mejorar el número de cetano. Los combustibles empleados fueron mezclas de gasóleo con etanol al 30% (en volumen) y 3% de emulsor, sin aditivo y con aditivo en los dos porcentajes anteriormente comentados. Los resultados mostraron que las mezclas de etanol mejoraron la eficiencia térmica y se redujo el consumo y la duración de la combustión, mientras que aumentó el tiempo de retraso. Con el uso del aditivo, la eficiencia térmica y la duración total de la combustión se incrementó y el tiempo de retraso decreció. En cuanto a las emisiones, el empleo de etanol (con o sin aditivo) conllevó una reducción de las emisiones de monóxido de carbono (mayor con el empleo de aditivo), material particulado y humo pero, por el contrario, un aumento de los hidrocarburos inquemados (menor con el uso de aditivo). Los óxidos de nitrógeno no presentaron cambios significativos. El estudio concluyó que la mezcla óptima era la que contenía un 0,3% del aditivo mejorador del número de cetano.

Una de las técnicas empleadas para buscar un mejor comportamiento de las mezclas es variar algún parámetro que afecte a la combustión, como el ratio de compresión, el tiempo de inyección, la presión de inyección, etc. Bilgin y otros [86] analizaron en un motor monocilíndrico cómo afectaba la variación de la tasa de compresión cuando se empleaban

mezclas de etanol/gasóleo. El porcentaje de etanol empleado fue de 2, 4 y 6%, en volumen, y los ratios de compresión 19, 21 y 23. Las mejores relaciones de compresión fueron las más elevadas, mejorando la eficiencia y disminuyendo el consumo, y la mezcla que contenía el 4% de etanol mostró un mejor comportamiento que el resto. Por su parte, Can y otros [72] estudiaron cómo afectaba la variación de la presión de inyección (150, 200 y 250 bar) en mezclas de gasóleo con etanol (en porcentajes de 10 y 15%, en volumen), empleando como aditivo 1% de isopropanol para homogeneizar la mezcla. Los ensayos se efectuaron a plena carga para un rango de velocidades (1500 a 4000 rpm) en un motor de cuatro cilindros turboalimentado de inyección indirecta con presión original de inyección de 150 bar. Las mezclas oxigenadas, a la presión inicial de inyección, mostraron una disminución de las emisiones de monóxido de carbono, de dióxido de azufre y de humo; sin embargo, se constató un aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno y una disminución de la potencia. El incremento de presión conllevó una reducción de las emisiones de monóxido de carbono y de humo pero también una minoración de la potencia. Sayin y otros [87, 88], por su parte, estudiaron el efecto de la variación del tiempo de inyección, en un motor monocilíndrico atmosférico de inyección directa. Las investigaciones se realizaron con porcentajes del 5, 10 y 15% de etanol. El ensayo se efectuó para un rango de velocidades (1000-1800 rpm) sometido a dos cargas (15 y 30 Nm) y para cinco tiempos de inyección (21°, 24°, 27°, 30° y 33° CA BTDC; la original del motor era 27°). Para el tiempo de inyección original, las mezclas oxigenadas presentaron una reducción en las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados pero, sin embargo, un aumento en las emisiones de óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono. En cuanto a las prestaciones, el consumo aumentó y la eficiencia disminuyó; estas tendencias eran más acusadas conforme se incrementaba el alcohol en la mezcla. En el análisis de cómo afectaba la variación del tiempo de inyección, el adelanto o retraso tuvo un efecto negativo tanto en el consumo como en la eficiencia. En cuanto a las emisiones, un adelanto de la inyección implicó una reducción de las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos; efecto contrario se constató para el retraso. Las emisiones de dióxido de carbono y los óxidos de nitrógeno aumentaron con el adelanto de la inyección, efecto

contrario se midió con el retraso. Sayin y otros [89] efectuaron otro análisis en un motor igual a los dos ensayos precedentes [87, 88] pero a 30 Nm de carga y a 1800 rpm, con tiempos de inyección 27°, 30° y 33° CA BTDC. Los resultados mostraron las mismas tendencias que los dos ya comentados ([87, 88]) pero en este caso constataron que las emisiones de humo disminuyeron con el incremento del etanol en la mezcla y que el adelanto del tiempo de inyección conllevó una disminución de sus emisiones.

Park y otros [77], además de estudiar el efecto al variar el tiempo de inyección, también analizaron las características del chorro al emplear mezclas de etanol al 10 % y 20 % (en volumen); para evitar la separación de la mezcla utilizaron el 10% de éster metílico de aceite de soja. Los ensayos se efectuaron en un motor diésel de cuatro cilindros a 1500 rpm, sometido a dos cargas (30 Nm y 60 Nm) y con distintos tiempos de inyección (9°, 6°, 3° y 0° CA BTDC); como combustible de referencia se usó gasóleo con muy bajo contenido en azufre. La investigación constató que la penetración del chorro de las mezclas es menor y que el ángulo del cono es mayor en comparación con el gasóleo; estimaron que este comportamiento podía ser por la menor densidad del etanol. Cuando la mezcla se inyectó en las proximidades del TDC, la combustión fue inestable debido al incremento del tiempo de retraso causado por el etanol; por otro lado, un adelanto en la inyección conllevó un incremento en la presión del cilindro. En relación con las emisiones, las mezclas oxigenadas presentaron menores emisiones de dióxido de nitrógeno (menor cuanto mayor es el porcentaje de etanol) aunque un aumento (mayor cuanto mayor es el porcentaje de etanol) de las emisiones de monóxido de carbono y de hidrocarburos inquemados. El adelanto del tiempo de inyección conllevó comportamientos dispares; mientras que las emisiones de los óxidos de nitrógeno aumentaron, las de monóxido de carbono e inquemados disminuyeron.

Una de las técnicas que permite incrementar el porcentaje de etanol es inyectarlo en el colector de admisión del aire. Surawki y otros [90] estudiaron el comportamiento de un motor diésel a 1700 rpm y a tres estados de carga (25, 50 y 100%) cuando el etanol era fumigado en el colector de admisión; la contribución energética del etanol en los distintos

ensayos fue del 10%, 20% y 40%. Los resultados mostraron una disminución de las partículas de 2,5 micras y de las emisiones de óxidos de nitrógeno. Las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono aumentaron para la contribución más alta de etanol. También Chauchan y otros [91] estudiaron la fumigación del etanol, ejecutada por un carburador, con un porcentaje de hasta el 50%, en términos de energía. Obtuvieron una reducción de las emisiones de humos, óxidos de nitrógeno, monóxido y dióxido de carbono pero un aumento en los hidrocarburos inquemados. El porcentaje óptimo de fumigación fue del 15%. También Abu-Qudais y otros [92] analizaron las prestaciones de un motor monocilíndrico de inyección directa cuando era alimentado por una mezcla etanol/gasóleo o cuando el alcohol se fumigaba en el colector de admisión. El objetivo era averiguar el porcentaje óptimo en cada una de las técnicas. Para los combustibles alcohólicos al 20% ambas formas de alimentación presentaron un incremento en la eficiencia térmica, menores emisiones de hollín y humo pero un aumento en hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono. Aunque la tendencia mostrada por ambos métodos en los distintos parámetros fue la misma, la fumigación presentó unas prestaciones mejores. La configuración óptima en fumigación fue del 20% (aporte en energía) y en mezcla del 15%.

Padala y otros [93] estudiaron el efecto de las dos estrategias anteriormente comentadas, fumigación de etanol y variación del tiempo de inyección del gasóleo en un motor monocilíndrico atmosférico de inyección directa; la cantidad de etanol inyectado, en términos energéticos, osciló entre el 0 y el 80%. El ensayo consistió en variar los tiempos de inyección (0°, -3° y -8° CA BTDC) a una velocidad dada (2000 rpm) y a media carga. Para un tiempo de inyección fijo, constataron que el aumento de la fracción de energía de etanol aportada implicaba un aumento de la eficiencia térmica hasta que el porcentaje fue tal que produjo fallos de encendido, debido al retraso excesivo en la fase de combustión. Concluyeron que, en términos de energía, hasta un 60% del gasóleo podía ser reemplazado por el etanol, incrementándose un 10% la eficiencia térmica. Para un ratio fijo de energía aportada por el etanol, el adelanto en la inyección de gasóleo implicó un aumento en la duración de la combustión. En cuanto a las emisiones, independientemente del tiempo de

inyección, cualquier cantidad de etanol inyectada implicó un aumento de los hidrocarburos inquemados y una disminución de las emisiones de humo. En cuanto al monóxido de carbono, descendieron sus emisiones, siendo esta tendencia más acusada cuanto mayor era el adelanto, hasta llegar a un porcentaje dado de etanol en el que comenzaron a aumentar; el efecto contrario se constató con los óxidos de nitrógeno.

Sarjovaara y otros [94] estudiaron cómo afectaban distintas estrategias de inyección. Estos autores abordaron el estudio de la inyección secuencial en un sistema de alimentación dual instalado en un motor turboalimentado de un vehículo pesado. Analizaron una inyección de gasóleo múltiple: una inyección piloto y otra principal; el etanol fue inyectado en el colector de admisión. No se evaluaron las emisiones pero el ajuste de la relación de la inyección piloto y principal de gasóleo permitió alcanzar, en alta carga, relaciones máximas de etanol/gasóleo (en masa) en torno al 90%.

Los estudios no se centran únicamente en las prestaciones o emisiones sino que también se han propuesto modelos que expliquen la combustión de las mezclas de etanol/gasóleo. Rakapoulos y otros [95] elaboraron un modelo teórico multizona adaptado a la combustión de mezclas etanol/gasóleo; entre otros parámetros, este modelo evaluaba la presión del cilindro, las emisiones de hollín y de monóxido de nitrógeno. Por otra parte, Parag y Raghavan [96] midieron la velocidad de combustión tanto del etanol puro como de distintas mezclas de etanol con gasolina, gasóleo y agua en proporciones de hasta el 50%, 40% y 15% en volumen, respectivamente. Comprobaron que la velocidad de combustión decrecía al añadir agua al etanol pero que no variaba significativamente en la mezcla etanol/gasóleo aunque se incrementó en la mezcla gasolina/etanol. En la Tabla 2 se presenta un resumen de los estudios anteriormente comentados.

Tabla 2 Resumen de los ensayos con etanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Etanol (v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NO _x	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[71]	96%	Dietil eter (3%) Aceite de ricino (1%)	Puro	Gasóleo	E96%	▼ 24-30%	▲	▲	▼	---	---	---	▲ 19-48%	---
	MC ID	1500 rpm 4 cargas	---											
[31]	5, 10, 15, 20%	1,50%	Mezcla	Gasóleo	E5	---	---	---	▲	---	---	▲	▲	---
					E10	▼ 2.3%	◆	▲ 45.4%	▼	---	---	▲	▲	---
	MC ID	2200 y 1760 rpm 5 cargas 8 modos NO _x , HC y CO	---	E15	▼ 4.2%	◆	▲ 41.2%	▼	---	---	---	▲	▲	---
				E20	---	---	---	▼	---	---	▲	▲	---	
[97]	5, 10, 15%	---	Mezcla	0# Gasóleo	E5+0.8% E10+0.8% E15+1%	▼	◆	▲	▼	---	---	▼	▲	---
	4C Atm	1600 y 2400 rpm varias cargas	Emulsor (0.8 y 1%)											
[78]	5, 10, 15, 20%	---	Mezcla	Gasóleo	E5 E10 E15 E20	▼ 19.1%- 24% p carga	▼ 36.8- 62.5% p carga	---	---	---	---	▲	▼	N: ▼ 5% máx
	MC	1550 rpm 4 cargas	---											
[79]	10%	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	E10	=	---	◆	▼	▼	---	▲	▲	---
	4C ID Turboalim	5 puntos del NEDC	---											
[80]	Butanol 16% Etanol 10%	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	E10	▲ <10%	▼	▲ <10%	▼	▼ >40%	---	---	---	CO ₂ : =
	Turboalim ID catalizador oxidación	NEDC	---											
[81]	Butanol 16% Etanol 10%	---	Mezcla	Gasóleo mineral de bajo contenido en azufre	E10AC	▼	=	=	▼	▼	---	---	---	---
	Turboalim ID catalizador oxidación	---	Arranque frío (AF) y caliente (AC)		E10AF	▲	▲	▲	▲	▲	---	---	---	---
[75]	10, 20, 25, 30%	n-butanol (5%)	Mezcla	Gasóleo	E10	◆	▼	▲	▼ 16.7- 87.5 a 2000 rpm	---	---	▲ 5.2-31- 5% a 2000rpm	▼	---
	MC ID	1500 rpm y 2000 rpm 6-7 cargas	---	E20	▼	◆	▲	---		---	---		◆	---
				E25 E30	▼	◆	▲	---		---	---		◆	---

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS										
	Etanol (v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NO _x	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS	
	Motor	Ensayo	Variables												
[53]	Metanol 15% Etanol 15% Biodiésel 15% Aceite vegetal 15%	--	Mezcla	Gasóleo	E15	▼	▼	▲	---	---	---	▲	◆	N: ▼	
	MC ID Atm	1200 a 2800 rpm plena carga	---												
[43]	metanol (5,10) etanol (5, 10)	dodecanol (1%)	Mezcla	Euro Diésel	E5 E10	▲	▼	▼	▼	---	---	▲	▲	---	
	MC ID Atm	1000 a 1800 rpm 1 carga	---												
[86]	2,4 y 6	---	Mezcla	Gasóleo	E2,E4,E6 Rc=19	---	---	---	---	---	---	▲	◆	M: ◆	
	MC	900 a 1600 rpm carga no especificada	Ratio compresión (19, 21, 23)		E2, E4, E6 Rc=21 y 23	---	---	---	---	---	---	▼	▲	M: ◆	
[83]	10, 20%	---	Mezcla	Gasóleo	E10 (ID) con o sin aditivo	▼	◆	▲	---	---	---	---	---	N: ▼ 5% p carga	
	MC ID 4C IID	4 puntos IID 6 puntos ID	Motor de inyección directa e indirecta (IID) Aditivo mejora NC, visc. y estabilidad (0 y 2%)		E20 (IID) con o sin aditivo	▼	◆	▲	▼	---	---	---	---	N: ▼ 11% p carga	
[74]	5, 10, 15%	1.5% de 'Betz GE' (mejorar homogeneidad mezcla)	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	E5 E10 E15	▼	▼	▲	▼	---	---	▲	▲	---	
	MC ID Alto régimen	2000 rpm 3 cargas	---												
[73]	Etanol (5, 10%) Butanol (8, 16%)	1.5% de 'Betz GE' (mejorar homogeneidad mezcla)	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	E5 E10	▼	---	---	▼	---	---	▲	▲	Pmáx: ▼	
	6C vehículo pesado Turboalim ID	1200 y 1500 rpm 3 cargas	---												
[76]	5,10%	1.5% de 'Betz GE' (mejorar homogeneidad mezcla)	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	E5 E10	▼	▼	▲	▼	---	---	▲	▲	---	
	6C vehículo pesado Turboalim ID	1200 y 1500 rpm 3 cargas	---												
[84]	E15%	---	Mezcla	Gasóleo	E15	▼	▲	▲	▼	---	---	▲	▲	Pmáx: ▼	
	4C ID Atm	3400 rpm 8 cargas 1500-3500 p carga	Aditivo para mejorar NC (0, 0.2 y 0.4%)		E15 con aditivo & E15 sin aditivo	▼	▼	▼	▲	---	---	▼	▲	---	

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Etanol (v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[70]	10, 15, 20%	solubilizador (1.5%)	Mezcla	Gasóleo	E10	▼ 2.3%	▼	▲ 45.4	▼	---	---	▲	▲ 1-1.5% a 1760 rpm	---
					E15	▼ 4.2%	▼	▲ 41.2%	▼	---	---	▲		---
	MC ID	2200 y 1760 rpm 5 cargas 8 modos NOx, HC y CO	Aditivo para mejorar NC (0.2%)	E20	---	---	---	▼	---	---	---	▲		---
				E15 con aditivo & E15 sin aditivo	▼ 2.8%	▼	▲ 9.3%	=	---	---	=	=	---	
[85]	30	Emulsor (3%)	Mezcla	0 Gasóleo	E30 E30+0.3 E30+0.6	=	▼	▲	▼	▼	---	▼	▲	---
	2C ID	2340 rpm 5 cargas 13 modos NOx CO HC PM	0.3 CN 0.6 CN		E30 con aditivo & E30 sin aditivo	=	▼	▼	▲	▲	---	▼	---	---
[72]	10, 15%	Isopropanol (1%)	Mezcla	Gasóleo	E10 Poriginal	◆	◆	---	▼	---	---	---	---	SO2: ▼ N: ▼ 12.5%
					E15 Poriginal	▲	▼	---	▼	---	---	---	---	SO2: ▼ N: ▼ 20%
	4C ID Turboalim	1500 a 4000 rpm plena carga	Presión de Inyección, PI (150, 200, 250 Poriginal=150 bar)	E10 PI200	▲	▼	---	▼	---	---	---	---	---	SO2: ▲ N: ▼ 12%
				E10 PI250	▼	▼	---	▼	---	---	---	---	---	SO2: ◆ N: ▼ 38%
[87]	5,10,15%	---	Mezcla	Euro Diésel	E5 E10 E15	▲ 5-15%	▼ 10-70%	▼ 10-45%	---	---	---	▲ 18%	▼ 17%	CO2: ▲ 10-50%
	MC ID Atm	1000 a 1800 rpm 2 cargas	Tiempo de Inyección (21°, 24°, 27°, 30° y 33° CA BTDC; original=27°CA)		Adelanto	▲	▼	▼	---	---	---	▲	▼	CO2: ▲
[77]	10, 20%	éster metílico de aceite de soja (10%)	Mezcla	Gasóleo de muy bajo contenido en azufre	E10 E20	▼	▲	▲	---	---	---	---	---	---
					4C ID	1500 rpm 3 cargas	Tiempo de Inyección (9°, 6°, 3° 0° CA BTDC)	Adelanto	▲	▼	▼	---	---	---
[90]	10, 20, 40% (% en energía)	---	Inyección colector admisión	Gasóleo	E10	---	◆	◆	---	▼ 2.5 micras	---	---	---	NO: ▼
	4C	1700 rpm 4 cargas	---	E20	---	▲	◆	---	---		---	---	---	NO: ▼
				E40	---	▲	▲	---	---		---	---	---	NO: ▼
[91]	hasta el 50% en energía	---	Fumigación carburador admisión	Gasóleo	E(0-50%)	▼	▼	▲	▼	---	---	---	---	CO2: ▼
	MC ID Atm	4 cargas a velocidad cte	---											
[92]	5 al 20% (% en energía)	---	Fumigación y mezcla	Gasóleo	Fumigación	---	▲ 55%	▲ 36%	▼ 48%	---	▼ 51%	---	▲ 7.5%	---
	MC ID Atm	1000 a 2000 rpm --- carga	---	Mezcla	---	---	▲ 43.4%	▲ 34.2%	▼ 33.3%	---	▼ 32.5%	---	▲ 3.6%	---

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

=, el combustible alternativo presenta unos valores similares a los del combustible de referencia (generalmente, gasóleo)

3.2.3 Conclusiones

De los estudios comentados se concluye que el empleo del etanol como combustible muestra ciertas mejoras respecto al gasóleo; como tendencia general presenta una disminución de los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, humo, partículas y una mejora de la eficiencia térmica. Sin embargo, el empleo de etanol conlleva un aumento de las emisiones de hidrocarburos y un aumento del consumo (debido, principalmente, al menor poder calorífico del etanol).

Para mejorar las prestaciones y emisiones algunos estudios han empleado aditivos para incrementar el número de cetano (*NC*) en las mezclas de etanol/gasóleo. El uso de este tipo de aditivos ha implicado, de forma general, una reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y del consumo (con un incremento de la eficiencia) pero un aumento de las emisiones de humo; en cuanto a los hidrocarburos inquemados, no hay resultados concluyentes.

El adelanto del tiempo de inyección ha conllevado, de forma general, una reducción de las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos y, como contrapartida, un aumento de las emisiones de óxido de nitrógeno. La fumigación de etanol en el colector de admisión ha aumentado las emisiones de hidrocarburos inquemados pero, al menos, no se han penalizado las emisiones de humo, hollín o partículas; en cuanto a la emisión de monóxido de carbono, no hay resultados concluyentes.

3.3 Propanol

El propanol apenas ha sido contemplado como combustible frente al gasóleo. Sin embargo, la zona estable de las mezclas con gasóleo es mucho más amplia que la del metanol y etanol (Figura 11), pero algo más reducida que la del butanol y pentanol puesto que aún presenta problemas de miscibilidad a temperaturas superiores a 0 °C.

Los estudios con propanol han sido enfocados en su empleo en la transesterificación [32-34, 36-40]. También ha sido empleado como cosurfactante en algunos estudios [68]. Wu y otros [69] concluyeron que, entre otros, el propanol podía actuar como cosurfactante en microemulsiones de gasóleo, agua y surfactantes comerciales.

3.3.1 Propiedades fisicoquímicas

El propanol está compuesto por tres carbonos, seis hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular C_3H_8O . A continuación se enumeran las características más reseñables del propanol [47]:

- Líquido incoloro,
- Es altamente miscible en agua
- los puntos de ebullición, fusión e inflamación del pentanol son 97 °C, -127 °C y 15 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 371 °C.
- El vapor se mezcla bien con el aire (formando fácilmente mezclas explosivas) y a una temperatura de 20 °C puede provocar una concentración nociva en el aire.
- Reacciona con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión.

3.3.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo propanol/gasóleo

La combustión del propanol ha sido estudiada pero, como a continuación se comprobará, no se han efectuado muchas investigaciones sobre las prestaciones y emisiones de los motores diésel alimentados con propanol.

Frassoldati y otros [98] desarrollaron un modelo teórico para describir la combustión del 1-propanol y del isómero iso-propanol. Este modelo fue verificado tanto por los valores recogidos en la literatura como con los resultados de los experimentos obtenidos; en líneas generales, la combustión de ambos alcoholes se estimó similar. Por otra parte, Abou-Rachid

y otros [99] estudiaron, de forma teórica, la etapa inicial del proceso de autoignición para distintos alcoholes, entre ellos, el propanol; el modelo obtenido era coherente con los datos experimentales del número de cetano y la longitud de la cadena de los alcoholes. Kasper y otros [100] estudiaron la combustión del 1-propanol y el 2-propanol para analizar la influencia de posición del grupo hidroxilo. Entre otros resultados, encontraron que las mayores diferencias estaban en los productos oxigenados; mientras que las concentraciones de las especies CH_xO eran mayores en el 1-propanol, las especies $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$ eran más elevadas en la combustión del 2-propanol.

Otros investigadores han analizado distintos aspectos relacionados con la combustión. Burger y otros [101] estudiaron la volatilidad del gasóleo cuando se emplean aditivos oxigenados, entre otros 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol. Man y otros [102] analizaron el tiempo de retraso del 1-propanol y del isómero 2-propanol en mezclas de oxígeno con argón diluido; desarrollaron un modelo para simular la ignición y lo verificaron tanto con las mediciones efectuadas como con resultados hallados en la bibliografía. Veloo y otros [103] estudiaron la propagación y extinción del propanol/aire y del iso-propanol/aire, tanto teóricamente como experimentalmente, analizando la velocidad de combustión laminar así como la de los productos de la misma.

El propanol ha sido empleado en distintos estudios para mejorar algunas prestaciones. Así, Myburgh [104] ensayó en un motor de cuatro cilindros muestras de ‘propanol plus’/gasóleo en una proporción de 20%/80%; ‘propanol plus’ es una mezcla de alcohol propílico (47%) y alcoholes superiores (53%). Los resultados mostraron una reducción del 5% en la potencia y un incremento del consumo del 5,5% respecto al gasóleo puro. Laza y Bereczky [105], para limitar el inconveniente de la alta viscosidad del aceite de colza, mezclaron este aceite con distintos alcoholes en 10 y 20% en volumen, entre otros, propanol y 2-propanol; evidenciaron una disminución de la viscosidad conforme aumentaba la concentración del hidrocarburo oxigenado. También fue empleado por Yoshimoto y Onodera [106] para mejorar la viscosidad y temperatura de ebullición del aceite de colza.

Los estudios localizados en los que se efectúan ensayos con propanol son muy escasos y recientes. Balamurugan y Nalini [107] ensayaron en un motor monocilíndrico atmosférico mezclas de gasóleo/n-propanol y gasóleo/n-butanol; ambos alcoholes se mezclaron en porcentajes de 4% y 8% (en volumen). Las dos mezclas de propanol presentaron, respecto al gasóleo, una reducción de los óxidos de nitrógeno y un aumento de los hidrocarburos inquemados y humo. El resto de parámetros evaluados (consumo, eficiencia y monóxido de carbono) no presentó una tendencia clara para cada porcentaje de mezcla aunque, de forma general, las mezclas de propanol mostraron un mejor comportamiento a media y alta carga. Estos mismos autores [108] ensayaron mezclas de propanol/gasóleo en porcentajes (en volumen) de 2, 4, 6, 8 y 10%. Las mezclas de propanol, a cualquier porcentaje, presentaron una mejora de eficiencia térmica y del consumo a alta carga. En cuanto a las emisiones, para todo el rango de carga y porcentaje de alcohol se evidenció una reducción de los óxidos de nitrógeno pero un incremento de inquemados. En cuanto a las emisiones de humo, no hay una tendencia clara del comportamiento. En la Tabla 3 se presenta un resumen de los estudios anteriormente comentados.

Tabla 3 Resumen de los ensayos con propanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Propanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[107]	Propanol (4, 8%) Butanol (4, 8%)	---	Mezcla	Gasóleo	P4	▼	◆	▲	▲ 12.89 %	---	---	◆ ¹	◆	---
	MC Atm	5 cargas	---	---	P8	▼	◆	▲	▲ 5.07 %	---	---	◆ ¹	◆	---
[108]	2, 4, 6, 8, 10	---	Mezcla	Gasóleo	P2	▼	▲	▲	◆	---	---	◆ ¹	◆	---
					P4	▼	◆	▲	▲	---	---	◆ ¹	◆	---
					P6	▼	◆	▲	▲	---	---	◆ ¹	◆	---
	4C	5 cargas	---	---	P8	▼	◆	▲	◆	---	---	◆ ¹	◆	---
					P10	▼	◆	▲	▼	---	---	◆ ¹	◆	---

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

—, el combustible alternativo presenta unos valores similares a los del combustible de referencia (generalmente, gasóleo)

¹ BSEC

3.3.3 Conclusiones

Los estudios de propanol como combustible son casi inexistentes. Por tanto, las conclusiones no pueden considerarse muy sólidas al no haber un bagaje suficientemente amplio de investigaciones. Aún así, de los estudios desarrollados se deduce que el empleo de propanol mezclado con gasóleo conlleva una reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno pero un incremento de los hidrocarburos inquemados y de humo.

Al contrario de lo comentado en las secciones del metanol y el etanol, no se han encontrado investigaciones en las que se varíen los parámetros de inyección o haya sido empleada la técnica de fumigación.

3.4 Butanol

El butanol presenta menos problemas de miscibilidad con el gasóleo que el etanol y metanol. La Figura 11 muestra que el butanol, a temperaturas superiores a los 0 °C, es miscible con el gasóleo en cualquier porcentaje y, a temperaturas inferiores a -5 °C, es estable únicamente en concentraciones extremas; respecto al metanol y etanol el área estable, función de la temperatura y el porcentaje de alcohol, es muy superior. Sin embargo, es muy similar, sobre todo a bajas concentraciones, a la estabilidad mostrada por el propanol y pentanol.

Por ello, generalmente, no se emplean aditivos para mejorar la solubilidad ni la estabilidad en las mezclas. Sin embargo, sí ha sido estudiado como cosurfactante en numerosos trabajos [69, 109-112] siendo, en algunos estudios, el que mejor comportamiento mostraba. Alcalá y Bridgwater [68] analizaron la estabilidad de tres mezclas formadas por bioaceite (obtenido por pirolisis rápida), biodiésel y como disolvente uno de los siguientes alcoholes: etanol, 1-butanol y 2-propanol. A través del diagrama ternario determinaron que el butanol (seguido del 2-propanol y etanol) era el que proporcionaba una mayor área estable, con una sola fase; en concreto, el butanol podía tolerar hasta un máximo del 60 % (en peso) de bioaceite por

un 50% el propanol y un 35% el etanol. El butanol también ha sido empleado en distintos trabajos para la fabricación de biodiésel [33-41].

3.4.1 Propiedades fisicoquímicas

El butanol está compuesto por cuatro carbonos, diez hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular $C_4H_{10}O$.

El butanol tiene cuatro isómeros; dos compuestos son isómeros cuando poseen fórmulas moleculares idénticas (contienen igual número de las mismas clases de átomos) y difieren en la naturaleza o secuencia de los enlaces de sus átomos o en la disposición de sus átomos en el espacio. Los isómeros son compuestos diferentes tanto en sus propiedades físicas como químicas. En la Figura 12 se presentan los cuatro isómeros del butanol.


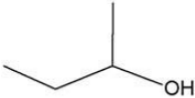

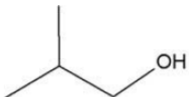
n-butanol (1-butanol)	Sec-butanol (2-butanol)
 1-butanol $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	 2-butanol $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
Ter-butanol	Iso-butanol
 Tert-butanol $CH_3C(OH)(CH_3)_2$	 iso-butanol $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$

Figura 12 Estructura de los isómeros de butanol

Las propiedades de los isómeros son muy parecidas entre sí; en la Tabla 4 se muestran los valores de algunas propiedades tanto de los isómeros como del gasóleo.

Tabla 4 Propiedades del gasóleo y de los isómeros del butanol

	Gasóleo C _x H _y	1-butanol C ₄ H ₁₀ O	Sec-butanol C ₄ H ₁₀ O	Ter-butanol C ₄ H ₁₀ O	Iso-butanol C ₄ H ₁₀ O
Peso molecular (g/mol)	190-220 [31]	74,12	74,12	74,12	74,12
Oxígeno (% en masa)	0	21,59	21,59	21,59	21,59
Punto de ebullición (°C)	210-235 [86]	117 [47]	100 [47]	83 [47]	108 [47]
Punto de fusión (°C)	-1 a 3 [31]	-90 [47]	-115 [47]	25 [47]	-108 [47]
Punto de inflamación (°C)	65-88 [31]	29 [47]	24 [47]	11 [47]	28 [47]
Temperatura autoignición (°C)	254 [86]	345 [47]	406,1 [113]	477,8 [113]	415,6 [113]
Poder calorífico inferior (kJ/l)	35,70 [86]	26,8 [105]	26,7 [105]	--	26,5 [105]
Calor latente vaporización (kJ/l)	313,88 [86]	471 [113]	444 [113]	416 [113]	454 [113]
Número de cetano	45-50 [114]	17 [99]	-	-	>15 [115]
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	837 [86]	809,8 [113]	806,3 [113]	788,7 [113]	801,8 [113]

De los cuatro isómeros el que tiene unas propiedades más similares a las del gasóleo es el 1-butanol, aunque también ha sido estudiado, pero en menor profundidad, el isobutanol. A continuación se enumeran las características más reseñables del 1-butanol [47]:

- Líquido incoloro, con olor característico
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del butanol son 117 °C, -90 °C y 29 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 345 °C.
- El vapor se mezcla fácilmente con el aire, formando fácilmente mezclas explosivas.
- Es completamente miscible en los disolventes orgánicos más comunes, pero muy poco soluble en agua [48].

3.4.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo butanol/gasóleo

En las mezclas de butanol con gasóleo no es habitual emplear ningún aditivo que facilite la mezcla porque, como se ha comentado anteriormente, no es estrictamente necesario. Dogan

[116] experimentó, en un motor monocilíndrico atmosférico de inyección directa, mezclas de gasóleo con porcentajes de butanol del 5, 10, 15 y 20%. Los ensayos se efectuaron a una velocidad constante (2600 rpm) y a cuatro cargas (3,3 Nm, 6,6 Nm, 9,8 Nm y 13,1 Nm). Las emisiones de humo, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono disminuyeron, siendo la disminución más acusada cuanto mayor era el porcentaje de butanol en el caso de la opacidad de los humos y monóxido de carbono; tendencia opuesta presentó la disminución de los óxidos de nitrógeno. En cuanto a las emisiones de inquemados, aumentaron conforme aumentaba el alcohol en las mezclas. En cuanto a las prestaciones del motor, tanto el consumo como la eficiencia térmica aumentaron. Siwale y otros [117] ensayaron mezclas de gasóleo con butanol (5, 10 y 20%, en volumen) a 4 regímenes (1500, 2500, 3000 y 3500 rpm) y cuatro estados de carga (25, 50, 75 y 100%). Las mezclas de butanol presentaron una combustión más estable pero una disminución de par e incremento de consumo. Respecto a las emisiones, se redujeron las de monóxido de carbono y hollín (valor calculado a partir de la emisión de humo) pero se incrementaron las de hidrocarburos inquemados; los óxidos de nitrógeno fueron del mismo orden de magnitud pero no mostraron una tendencia clara, aunque se constataron aumentos a bajas revoluciones y reducciones a altas revoluciones. Campos y otros [118] analizaron el comportamiento de mezclas de gasóleo con 1-butanol (10, 15, 20, 25 y 30%, en volumen) en un ensayo al freno (a 2400 rpm) efectuado en un motor de tres cilindros atmosférico de inyección directa. Los resultados mostraron una pérdida de potencia y una mejora de eficiencia en todas las mezclas y un descenso de consumo en todos los ensayos excepto el correspondiente a la mezcla más oxigenada.

Las mezclas de butanol también han sido ensayadas en motores no convencionales. Así, Rakopoulos y otros [119] estudiaron el comportamiento de mezclas gasóleo y butanol (en porcentajes del 8, 16 y 24%, en volumen) en un motor monocilíndrico atmosférico de inyección directa de alto régimen. Los ensayos se realizaron a una velocidad constante (2000 rpm) y a tres presiones medias efectivas (1,40 bar, 2,57 bar y 5,37 bar). En relación con las prestaciones, la eficiencia térmica mostrada por las mezclas de butanol fue del mismo orden que las del gasóleo; no obstante, el consumo aumentó. En relación con las

emisiones, las mezclas oxigenadas presentaron menores emisiones de humo, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono; en los tres contaminantes se obtuvo, de forma general, mayor reducción cuanto mayor era el porcentaje de butanol en la mezcla. Sin embargo, las emisiones de inquemados aumentaron.

Rakopoulos y otros [120] ensayaron en el motor de un minibus el comportamiento de mezclas gasóleo (de bajo contenido en azufre) y butanol (en porcentajes del 8 y 16 %, en volumen). Los ensayos se efectuaron en un motor de seis cilindros turboalimentado de inyección directa a dos velocidades (1200 rpm y 1500 rpm) y a tres cargas (20%, 40% y 60%). Los resultados fueron similares a los comentados en el estudio precedente [119]. Chen y otros [121] también estudiaron el comportamiento de un motor en alto régimen con mezclas de elevado contenido en butanol (porcentajes del 20, 30 y 40 %, en volumen). Los ensayos se realizaron en un motor diésel turboalimentado de inyección directa a 2000 rpm y nueve cargas (*bme_p* de 0,2 a 1,8 MPa) y a 4000 rpm y siete cargas (*bme_p* de 0,2 a 1,5 MPa). La combustión de las mezclas oxigenadas presentó un aumento de la presión del cilindro y una velocidad de combustión mayor. La eficiencia térmica se incrementó al igual que el consumo (excepto para el 20%, que fue del mismo orden que el gasóleo puro). En cuanto a las emisiones, no presentaron una tendencia global clara; el monóxido de carbono se redujo a alta carga pero aumentó a baja carga; tendencia contraria mostraron los óxidos de nitrógeno. Los hidrocarburos inquemados aumentaron para la mezcla más oxigenada pero disminuyeron para las otras dos de forma global. Por el contrario, el humo se redujo para todas las mezclas y todas condiciones de carga.

Para profundizar en el conocimiento de la combustión del butanol, Dagaut y otros [122] estudiaron la oxidación del n-butanol y propusieron un modelo que la simulase. Este modelo fue mejorado por Sarathy y otros [123]; para ello, registraron datos experimentales relativos a la combustión del butanol en tres configuraciones distintas. Con estos valores mejoraron el mecanismo de oxidación propuesto por Dagaut y otros [122], contemplando 878 reacciones que involucraban a 118 especies. El modelo propuesto mostraba buena

concordancia con los datos experimentales. Por otra parte, Merola y otros [124] estudiaron cómo el butanol (mezcla al 20%, en volumen) afectaba al proceso de combustión. Para ello, efectuaron un análisis con métodos convencionales y de diagnóstico óptico. En un motor de cuatro cilindros turboalimentado de inyección directa, regularon el tiempo y presión de inyección para que prácticamente todo el combustible se inyectara antes de la autoignición. Este reglaje permitió reducir las emisiones de humo (casi nulas) pero se incrementaron los óxidos de nitrógeno. Concluyeron, gracias a la investigación óptica, que con el adelanto de la inyección las mezclas de butanol provocaban una rápida formación y alta concentración de grupos hidróxilo (-OH). Este efecto implicó un adelanto de la fase de oxidación de hollín que determinó una combustión 'sin humos'. Como parte fundamental de la combustión, Moss y otros [125] estudiaron el proceso de autoignición a altas temperaturas de los cuatro isómeros del butanol (1-butanol, 2-butanol, iso-butanol, y tert-butanol). Desarrollaron un modelo que describiera la cinética de la oxidación a altas temperaturas.

Algunos trabajos han comparado el comportamiento del butanol con otros alcoholes. Armas y otros [80] compararon el comportamiento del 16% de butanol y del 10% de etanol (ambos en volumen) en un motor de cuatro cilindros turboalimentado de inyección directa (con catalizador) sometido al NEDC. La mezcla de butanol presentó, respecto al gasóleo, unos valores similares de dióxido de carbono, mayores emisiones en óxidos de nitrógeno e inquemados pero una reducción de monóxido de carbono, humo y material particulado (valor estimado). Comparando ambos alcoholes, el butanol presentó menores emisiones de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono pero mayores valores en las emisiones de inquemados. Del mismo modo, Rakopoulos y otros [73] experimentaron con mezclas de gasóleo con, por una parte, butanol en porcentajes del 8 y 16% y, por otra, etanol en mezclas del 5 y 10% (en este caso, con 1,5% de aditivo para homogeneizar la mezcla). Los ensayos se efectuaron en el motor de un minibús de seis cilindros, turboalimentado y de inyección directa cuando se fijaban dos velocidades (1200 y 1500 rpm) y se aplicaban tres estados de carga (20%, 40% y 60%). Las mezclas de butanol presentaron, respecto al gasóleo, unas emisiones de humo y de óxidos de nitrógeno menores (la reducción fue mayor

cuanto mayor era el porcentaje de butanol), mientras que el consumo y la eficiencia térmica aumentaron. Comparando ambos alcoholes, las mezclas con butanol presentaron un menor consumo y mayor eficiencia y, en relación con las emisiones, una mayor emisión de humo pero una reducción de los óxidos de nitrógeno. Por su parte, Balamurugan y Nalini [107] ensayaron mezclas de gasóleo/n-propanol y gasóleo/n-butanol; ambos alcoholes se mezclaron en porcentajes de 4% y 8% (en volumen). Las mezclas de butanol, respecto al gasóleo, evidenciaron una reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno y del consumo así como un aumento de la eficiencia; sin embargo, el resto de las emisiones (monóxido de carbono, inquemados y humo) mostraron valores superiores. Comparando las mezclas de gasóleo con propanol y butanol, las mezclas de butanol presentaron menor consumo, mayor eficiencia y menor tendencia a la emisión de inquemados. Sin embargo, las mezclas con butanol presentaron una mayor emisión de humo y un comportamiento similar a las mezclas de propanol en la emisión de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

En busca de mejores prestaciones y una menor emisión de gases contaminantes se han estudiado distintas estrategias. Así, Yao y otros [126] combinaron el empleo de butanol, la inyección múltiple y el adelanto/atraso de la inyección para reducir las emisiones de monóxido de carbono y hollín (valor calculado a partir de la emisión de humo). En un motor de vehículo pesado turboalimentado de inyección directa ensayaron mezclas de butanol (en porcentajes en volumen del 5, 10 y 15%) para un estado correspondiente al Ciclo Estacionario Europeo (ESC), en concreto a 1849 rpm y 75 % de carga; se estableció que la válvula EGR mantuviera las emisiones de óxidos de nitrógeno constantes. Se estudió la estrategia a seguir con la inyección piloto, la principal y la post inyección. Cuando se empleó únicamente la inyección principal, las emisiones de partículas y monóxido de carbono disminuyeron. Con la inyección piloto se redujeron las emisiones de hollín pero aumentaron las emisiones de monóxido de carbono. Con la post inyección disminuyeron tanto las emisiones de monóxido de carbono como las de hollín. La acción de la triple inyección conllevó a una reducción mayor de hollín (máxima para el mayor contenido de butanol) pero un aumento de las emisiones de monóxido de carbono. Por su parte, Valentino

y otros [127] investigaron la estrategia de inyección adecuada para la consecución de una premezcla parcial a baja temperatura de combustión (alargando el tiempo de retraso) con el objetivo de reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno y humo. Ensayaron mezclas de gasóleo con butanol (20 y 40 %) en un motor con cuatro cilindros de inyección directa turboalimentado para un estado del NEDC, en concreto, a 2500 rpm y a una *bmep* de 0,8 MPa. Los autores concluyeron que controlando el tiempo, la presión de inyección y la tasa EGR (concentración de oxígeno en la admisión), pueden reducirse las emisiones de humo y óxidos de nitrógeno aunque conlleva un incremento del consumo.

La inyección del butanol en el colector de admisión también ha sido estudiada. Chen y otros [128] analizaron, por una parte, cómo afectaba la tasa de recirculación de gases de escape cuando se inyecta butanol en el colector de admisión (entre 20% y 65% en volumen) y, por otra, compararon el comportamiento de la inyección de butanol con la mezcla de butanol/gasóleo. Los ensayos se realizaron en un motor monocilíndrico de inyección directa a una velocidad de 1900 rpm y a una *imep* constante de 1 MPa (estado próximo a uno del ESC). Para bajas tasas de EGR (15%), aumentó, conforme se incrementó el porcentaje de butanol, tanto la presión máxima del cilindro como la tasa máxima de liberación de calor; efecto contrario se constató a altas tasas de EGR (45%). En cuanto a las emisiones, 15% EGR proporcionó valores similares al gasóleo excepto las emisiones de óxidos de nitrógeno y el consumo, que aumentaron. Al elevar la tasa de EGR a 45% aumentaron los hidrocarburos inquemados, el monóxido de carbono y el consumo, pero bajaron las emisiones de óxidos de nitrógeno. Compararon la inyección de butanol en el colector con la inyección de un mezcla de butanol en el cilindro, en ambos casos el porcentaje de alcohol fue del 40% en volumen; la inyección presentó valores más elevados de hidrocarburos inquemados y de monóxido de carbono y una menor eficiencia térmica. De igual forma, Zhu y otros [129] también ensayaron la inyección de butanol en el colector de admisión. En su estudio analizaron cómo afectaba a la inyección dual la variación de la tasa de EGR (25% y 45%) y el tiempo de inyección (5° y 8° CA BTDC). El gasóleo fue inyectado en el cilindro y el butanol en el colector de admisión (porcentajes del 20% y 40%, en volumen)

de un motor monocilíndrico de inyección directa; los ensayos se realizaron a una *imep* de 1 MPa y a una velocidad constante de 1400 rpm. El incremento de la tasa de EGR conllevó una reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno pero, por el contrario, un incremento en hidrocarburos inquemados, monóxido de carbono y humo; el aumento de la tasa también conllevó un consumo más elevado y una reducción de la eficiencia. En cuanto al adelanto de la inyección, se redujeron todas las emisiones comentadas excepto los óxidos de nitrógeno, que aumentaron; el adelanto también implicó una reducción en el consumo y un incremento en la eficiencia. Los autores concluyeron que un porcentaje elevado de butanol, una tasa elevada de EGR y un adelanto de la inyección apropiado contribuyen a un mejor equilibrio entre emisiones y eficiencia.

El arranque del motor, ya sea en frío o en caliente, es una operación crítica desde el punto de vista de las emisiones y la estabilidad de la combustión, por eso también ha sido estudiado de forma específica. Las emisiones de monóxido de nitrógeno y humo, así como el ruido, fueron analizados en el arranque en caliente por Rakopoulos y otros [130]. Para ello estudiaron el comportamiento de dos mezclas de gasóleo con, por una parte, biodiésel (30%, en volumen) y, por otra, n-butanol (25%, en volumen) en un motor de seis cilindros de inyección directa turboalimentado. En el transitorio inicial del arranque, los resultados mostraron que el comportamiento y la estabilidad de la combustión empeoraron más con el biodiésel que con el butanol. Además, el biodiésel presentó, en general, mayores emisiones que el gasóleo, mientras que el butanol redujo las de humo pero también aumentó las emisiones de monóxido de nitrógeno. En relación con el ruido, ambas mezclas oxigenadas presentaron valores similares al gasóleo. De igual forma, Armas y otros [81] estudiaron el arranque en frío y en caliente para mezclas de gasóleo que contenían 10% de etanol (en volumen) y 16% de butanol (en volumen) en un motor de cuatro cilindros turboalimentado de inyección directa (con catalizador). En el arranque en caliente la mezcla de butanol presentó, respecto al gasóleo, una menor emisión de humo y material particulado, mientras que los valores de monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados fueron similares a los del combustible fósil. En cuanto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, el butanol presentó

mayores valores mientras que las mezclas con etanol fueron menores que los de gasóleo. En el arranque en frío, ambas mezclas presentaron peor comportamiento que el gasóleo.

También es importante el comportamiento del motor en las aceleraciones, por eso Rakopoulos y otros [131] estudiaron la formación de óxido de nitrógeno y humo en las aceleraciones de un motor de camión turboalimentado de inyección directa. Ensayaron mezclas de gasóleo de bajo contenido en azufre con biodiésel (30%, en volumen) y butanol (25%, en volumen) en tres procesos de aceleraciones en los que, además del incremento de revoluciones, se producía un incremento de carga. Las dos mezclas presentaron una disminución de las emisiones de humo pero un aumento en monóxido de nitrógeno (mejor comportamiento mostró la mezcla con butanol). En la Tabla 5 se presenta un resumen de los estudios anteriormente comentados.

Tabla 5 Resumen de los ensayos con butanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				Mezclas	RESULTADOS								
	Butanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia		NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[116]	5, 10, 15, 20 %	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	B5 B10 B15 B20	▼	▼	▲	▼	---	---	▲	▲	---
	MC ID Atm	2600 rpm 4 cargas	---											
[117]	5, 10, 20%	---	Mezcla	Gasóleo D2 EN590	B5 B10 B20	◆	▼	▲	---	---	▼	▲	---	M: ▼
	4C ID Turboalim	1500, 2500, 3000 y 3500 rpm 4 cargas	---											
[118]	10, 15, 20, 25, 30	---	Mezcla	Gasóleo EN590	B10 B15 B20 B25	---	---	---	---	---	---	▼ 1-5%	▲ 3-10%	N: ▼ 0-4%
	3C ID Atm	E. al freno 1200 a 2400	---		B30	---	---	---	---	---	---	▲ 5%		
[119]	8, 16, 24%	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	B8 B16 B24	▼	▼	▲	▼	---	---	▲	=	---
	MC ID Alto régimen	2000 rpm 3 cargas	---											
[120]	8, 16%	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	B8 B16	▼	▼	▲	▼	---	---	▲	=	---
	6C vehículo pesado Turboalim ID	1200 y 1500 rpm 3 cargas	---											
[80]	Butanol 16% Etanol 10%	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	B 16%	▲ <10%	▼	▲ <10%	▼	▼ >40%	---	---	---	CO2: =
	ID Turboalim catalizador de oxidación	NEDC	---											
[73]	Butanol (8, 16%) Etanol (5, 10%)	---	Mezcla	Diésel de bajo contenido en azufre	B8 B16	▼	---	---	▼	---	---	▲	▲	Pmáx: ▼
	6C vehículo pesado Turboalim ID	1200 y 1500 rpm 3 cargas	---											

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO					RESULTADOS									
	Butanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS	
	Motor	Ensayo	Variables												
[107]	Propanol (4, 8%) Butanol (4, 8%)	---	Mezcla	Gasóleo	B4	▼	▲	▲	▲ 11.338%	---	---	▼	▲	---	
	MC Atm	5 cargas	---		B8	▼	▲	▲	▲ 14.063%	---	---	▼	▲	---	
[121]	20, 30, 40 %	---	Mezcla	0# Gasóleo	B20	◆	◆	▼	▼	---	---	=	▲	Pmáx: ▲	
	ID Turboalim de alto régimen	2000 y 4000 rpm 9 y 7 cargas (respect)	---		B30	◆	◆	▼	▼	---	---	▲	▲	Pmáx: ▲	
					B40	◆	◆	▲	▼	---	---	▲	▲	Pmáx: ▲	
[126]	5, 10, 15 %	---	Mezcla	Gasóleo	B5 M	---	◆	---	---	▼	---	▲	---	---	
	Vehículo pesado Turboalim	1849 rpm 1 carga (punto del ESC)	EGR fijado NOx cte Tipos de Inyección: Pilot (Pi), Main (M), Post (Ps)		B10 M	---	▼	---	---	---	▼	---	▲	---	---
					B15 M	---	▼	---	---	▼	---	=	---	---	
					B(5,10,15) Pi_M & B(5,10,15) M	---	▲	---	---	▼	---	---	---	---	
					B(5,10,15) M_Ps & B(5,10,15) M	---	▼	---	---	▼	---	▲	---	---	
B(5,10,15) Pi_M_Ps & B(5,10,15)M	---	▼	---	---	▼	---	▲	---	---						
[127]	20, 40 %	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	B(20,40) PI, TI y EGR & Gasóleo	▼	---	---	▼	---	---	▲ 5-7%	---	---	
	4C ID Turboalim	2500 rpm 1 carga (punto del NEDC)	Presión de inyección, PI (100, 120,160 MPa) Tiempo de Inyección, TI EGR												
[128]	Butanol 20-65% (inyectado) Butanol 40% (mezcla)	---	Inyección colector admisión y mezcla	Gasóleo	B_I EGR 15% & Gasóleo EGR 0%	▼	=	=	=	---	---	▲ ¹	▼ ²	Pmáx: ▲	
	MC ID	1900 rpm 1 carga	EGR (0, 15, 45%) Inyección, I Mezcla, M		B_I EGR 45% & Gasóleo EGR 0%	▼ 97%	▲	▲	▲	---	---	▲ ¹	◆ ²	Pmáx: ▲	
					B_I EGR (0, 15 y 45%) & B_M EGR (0, 15 y 45%)	---	▲	▲	---	---	---	▼ ²	---		

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Butanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[129]	20, 40%	---	Inyección colector admisión	0# Gasóleo y Butanol inyectado (EGR 15% y 5 CABTDC)	B20, B40 adelantado	▲	▼	▼	▼	---	---	▼ ¹	▲ ³	---
	MC ID	1400 rpm 1 carga	EGR (15 y 45%) Tiempo de Inyección (5° y 8° CA BTDC).		B20, B40 incremento EGR	▼	▲	▲	▲	---	---	▲ ¹	▼ ³	---
[130]	Butanol 25% Biodiésel 30%	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	B25	---	---	---	▼ 69% máx	---	---	---	---	NO: ▲ 51% máx Ruido: =
	6C Turboalim	Arranque en caliente	---											
[81]	Butanol 16% Etanol 10%	---	Mezcla	Gasóleo mineral de bajo contenido en azufre	B16 AC	▲	=	=	▼	▼	---	---	---	---
	4C ID Turboalim con catalizador de oxidación	---	Arranque en Caliente (AC) Arranque en frío (AF)		B16 AF	▲	▲	▲	▲	▲	---	---	---	---
[131]	Butanol (25%) Biodiésel (30%)	---	Mezcla	Gasóleo de bajo contenido en azufre	B25	▲ (NO) 36.2%	---	---	▼ 57.9%	---	---	---	---	---
	ID Turboalim de camión	Aceleración con variación de rpm y carga	---											

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

=, el combustible alternativo presenta unos valores similares a los del combustible de referencia (generalmente, gasóleo)

1 ISFC

2 ITE

3 ITE

3.4.3 Conclusiones

De los estudios comentados se deduce que el butanol tiene algunas ventajas respecto al gasóleo. Como tendencia general, presenta una disminución de los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, humo y partículas con una mejora de la eficiencia térmica. Sin embargo, el empleo de butanol conlleva un aumento de las emisiones de hidrocarburos y un aumento del consumo.

Algunos estudios han abarcado el análisis de las emisiones en algunas situaciones singulares, como puede ser el arranque en frío o en caliente. Las mezclas de butanol/gasóleo han presentado peor comportamiento en el arranque en frío (aumentado las emisiones de

todos los gases evaluados) pero en el arranque en caliente se han reducido las emisiones de humo.

Para mejorar las prestaciones también se han investigado distintas opciones como variación de los parámetros de la inyección (presión y tiempo), tasa de recirculación de gases de escape, sistema de inyección, etc. Los trabajos revisados emplean, de forma general, varias de estas opciones simultáneamente por lo que es complicado deducir la tendencia general que conlleva cada una de ellas de forma independiente.

3.5 Pentanol

Hasta hace pocos años los estudios de pentanol como combustible alternativo eran casi inexistentes; se había estudiado, casi de forma exclusiva, su función como cosurfactante comparándolo, principalmente, con otros alcoholes [109, 112, 132-135]. En algunos de estos estudios el pentanol era el alcohol que presentaba un mejor comportamiento como cosurfactante. Así, Kanan y otros [110] estudiaron la estabilidad de microemulsiones ternarias de agua, laurato de sacarosa y gasóleo. Comprobaron que para efectuar la microemulsión era necesario el empleo de algún surfactante; ensayaron con 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol y 1-heptanol. El butanol y pentanol mostraron ser los alcoholes con una mayor región estable para la emulsión. De igual forma, Leng y otros [111] ensayaron microemulsiones de gasóleo con bis (2-etilhexilo) sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante y analizaron cinco alcoholes normales como cosurfactantes, entre ellos el pentanol. Las microemulsiones en las que se empleó n-pentanol eran las que presentaron mejores prestaciones. Wu y otros [69] estudiaron el comportamiento como cosurfactantes de distintos alcanoles, desde el etanol hasta el hexanol, en microemulsiones de gasóleo, agua y surfactantes comerciales (en concreto, Span80 y Triton x-114). Concluyeron que desde el etanol hasta el hexanol podían contribuir a la formación de microemulsiones estables aunque la emulsión en la que se empleó pentanol presentó una mayor área estable en el diagrama de fases y era capaz de contener un mayor porcentaje en agua.

En relación con la estabilidad de las mezclas con el gasóleo, el pentanol no presenta problemas de miscibilidad en un rango amplio de temperaturas y proporciones. La Figura 11 muestra que el pentanol, a temperaturas superiores a los 0 °C, es miscible con el gasóleo en cualquier porcentaje y, a temperaturas inferiores a -5 °C, es estable únicamente en concentraciones extremas; respecto al metanol y etanol el área estable es muy superior. Sin embargo, aún siendo muy similar, sobre todo a bajas concentraciones, a la estabilidad mostrada por el propanol y butanol el pentanol presenta un área de mezclas estables superior a estos dos alcoholes.

3.5.1 Propiedades fisicoquímicas

El pentanol está compuesto por cinco carbonos, doce hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular $C_5H_{12}O$. A continuación se enumeran las características más reseñables del pentanol [47]:

- Líquido incoloro de olor característico.
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del pentanol son 138 °C, -79 °C y 43 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 320 °C.
- Reacciona violentamente con oxidantes.
- Por encima de 43°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.
- Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.

3.5.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo pentanol/gasóleo

Recientemente, los estudios han abarcado la combustión del pentanol y, algunos de ellos, proponen distintos mecanismos cinéticos para modelar las reacciones de la combustión. La ignición ha sido, como parte integrante de la combustión, uno de los procesos más analizados. Abou-Rachid y otros [99] elaboraron un modelo teórico para las primeras etapas

de la autoignición del pentanol que fue validado con los datos experimentales. Sarathy y otros [136] desarrollaron un modelo para detallar las reacciones de la mezcla isopentanol/aire (basado en los modelos existentes para el butanol y pentanol) para un amplio rango de temperaturas y presiones; el modelo fue validado tanto por los datos recopilados de la bibliografía como por los experimentos realizados por los autores. Entre otros resultados, obtuvieron que el 1-pentanol era más reactivo que el iso-pentanol. Togbé y otros [137] midieron las concentraciones de las especies estables de la oxidación del n-pentanol a 10 atm y la velocidad de combustión de las mezclas 1-pentanol/aire a 1 atm. La oxidación del pentanol se modeló empleando un modelo complejo, derivado de trabajos previos sobre la oxidación de metanol, etanol y 1-butanol, obteniendo unos resultados que eran coherentes con los resultados experimentales.

Además de estos modelos teóricos, también se han estudiado distintos parámetros de la combustión del pentanol/gasóleo, como la autoinflamación, la volatilidad, la ignición, etc. Tang y otros [138] estudiaron la autoinflamación de tres alcoholes de cinco carbonos (n-pentanol, iso-pentanol y 2-metil-1-butanol) analizando cómo afectaba la temperatura, la presión y la concentración de oxígeno. Las mediciones mostraron que el tiempo de retraso decrecía en el siguiente orden: iso-pentanol, 2-metil-1-butanol y n-pentanol. También compararon los resultados experimentales con los facilitados por el modelo teórico propuesto por otros investigadores [137, 139]. Abundando en el conocimiento del proceso de combustión, Burger y otros [101] estudiaron la volatilidad del gasóleo cuando se emplean aditivos oxigenados (entre otros: 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol) y Heufer y otros [140] la influencia de los grupos funcionales en el proceso de ignición.

Los estudios en los que se han experimentado mezclas de gasóleo con pentanol son escasos. Kumar y Saravanan [141] ensayaron mezclas de pentanol/gasóleo en un motor monocilíndrico de inyección directa a velocidad constante (1500 rpm) y cuatro cargas (25, 50, 75 y 100%). La concentración de alcohol empleada fue de 10, 20, 30 y 45% (en volumen). Además, se estudió el efecto que producía el aplicar la recirculación de gases de escape (EGR) en tasas del 0, 10, 20 y 30%. Los resultados mostraron, con tasa EGR 0%,

una disminución de la eficiencia térmica y un aumento del consumo, siendo más significativas ambas tendencias con el incremento de alcohol en las mezclas. En cuanto a las emisiones, las mezclas con pentanol presentaron un mejor comportamiento en los óxidos de nitrógeno a baja/media carga pero mayores emisiones a carga alta. La emisión de humos disminuyó en todo el rango de cargas; la mezcla más oxigenada presentó los valores mínimos. En relación con las emisiones de inquemados y monóxido de carbono, las mezclas con pentanol presentaron unos valores más elevados, siendo la tendencia más acusada conforme el combustible presentaba mayor porcentaje de alcohol. El incremento de EGR, conllevó una disminución de emisiones de óxido de nitrógeno pero, como contrapartida, un incremento en las emisiones de humo, inquemados y monóxido de carbono.

Wei y otros [142] experimentaron mezclas pentanol/gasóleo en un motor de cuatro cilindros a 1800 rpm y a cinco *bmep* (84 bar, 2,06 bar, 4,15 bar, 6,20 bar y 7,10 bar). El porcentaje, en volumen, del combustible oxigenado fue del 10, 20 y 30%. Los resultados mostraron un aumento del consumo conforme se incrementó la proporción del pentanol mientras que la eficiencia no presentó cambios significativos. En cuanto a las emisiones, las mezclas con pentanol presentaron un incremento de monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno y de inquemados, excepto a alta carga. Los óxidos de nitrógeno mostraron valores similares a baja carga, siendo mayores a media y alta carga. Las mezclas oxigenadas tuvieron una menor emisión del material particulado en todo el rango de carga. Por su parte, Campos y otros [143] analizaron el comportamiento de mezclas de gasóleo con pentanol (en 10, 15, 20 y 25 %, en volumen) en el ensayo al freno (a 2400 rpm) efectuado en un motor de tres cilindros atmosférico de inyección directa. Los resultados mostraron una pérdida de potencia, un aumento del consumo y una mejora de la eficiencia. Estos autores también efectuaron un ensayo análogo con butanol [118], comparando los resultados, tanto el butanol como el pentanol presentaron una reducción de potencia y un aumento de la eficiencia (más acusada en el butanol); sin embargo, las mezclas con pentanol evidenciaron un aumento de consumo mientras que las de butanol lo redujeron (exceptuando la de mayor porcentaje).

El pentanol también ha sido estudiado como complemento en algunas mezclas de gasóleo con biodiésel. Li y otros [144] analizaron mezclas de gasóleo, biodiésel y pentanol. Por un lado, mezclas binarias, gasóleo al 70% y biodiésel o pentanol, cada uno al 30% (en volumen) y, por otro, una mezcla ternaria formada por biodiésel y pentanol al 30% y el 40% de gasóleo. Los ensayos se realizaron en un motor monocilíndrico de inyección directa a 1600 rpm, sometido a 6 cargas (*imep* de 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 y 1 MPa) y aplicando una estrategia de doble inyección; en la inyección piloto se inyectaba un 10% del combustible. La mezcla binaria gasóleo (70%)/pentanol(30%) presentó, respecto al gasóleo, una disminución de inquemados y hollín. Sin embargo, las emisiones de óxidos de nitrógeno aumentaron a cargas altas y disminuyeron a bajas; tendencia contraria presentaron las emisiones de monóxido de carbono. En cuanto a eficiencia y consumo, la mezcla binaria pentanol/gasóleo presentó el mejor comportamiento de todos los combustibles ensayados. Sin embargo, los autores concluyeron que la mezcla ternaria es la que presentó mejor comportamiento.

Li y otros [145] estudiaron cómo afectaba la estrategia de inyección al utilizar como combustibles gasóleo y pentanol, ambos sin mezclar. Los ensayos se realizaron en un motor monocilíndrico de inyección directa a 1600 rpm y una carga (*imep* de 0,6 MPa), con distintas estrategias de inyección; doble inyección para el gasóleo (10% de la cantidad introducida en la piloto) y monopunto para el pentanol y gasóleo. Los resultados mostraron que, con una estrategia monopunto para ambos combustibles, el pentanol presentaba unas mayores emisiones de monóxido de carbono e inquemados; sin embargo, los valores de óxidos de nitrógeno y hollín disminuyeron. En cuanto a las prestaciones del pentanol, presentó una mejor eficiencia térmica y un menor consumo. Similares tendencias se obtuvieron con la doble inyección del gasóleo y la monopunto del pentanol. En la Tabla 6 se presenta un resumen de los estudios anteriormente comentados.

Tabla 6 Resumen de los ensayos con pentanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Pentanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[141]	10, 20, 30, 45	---	Mezcla	Gasóleo	P10-P45 (EGR=0)	▼	▲	▲	▼ 77.8% máx	---	---	▲	▼	---
	MC	1500 rpm 5 cargas	EGR (0, 10, 20, 30%)		Incremento EGR	▼ 41% máx	▲	▲ 52% máx	▲	---	---	▲	▼	---
[142]	10, 20, 30	---	Mezcla	Gasóleo	P10 P20 P30	▲ 8% máx	▲	▲ 15% mín	---	▼ 12-42%	---	▲ 5.3-6.9%	=	NO2: ▲
	4C Atm ID	1500 rpm 5 cargas	---											
[143]	10, 15, 20, 25	---	Mezcla	Gasóleo EN590	P10 P15 P20 P25	---	---	---	---	---	---	▲ 0-3%	▲ 0-2%	N: ▼ 0-3%
	3C ID Atm	E. al freno 1200 a 2400	---											
[144]	Biodiesel 30% Pentanol 30% Biodiesel 30% +Pentanol30	---	Mezcla	0# Gasóleo	P30	◆	=	▼	---	---	▼	▼ ¹	▼ ²	---
	MC ID	1600 rpm 6 cargas	---											
[145]	100	---	Puro	0# Gasóleo	P100 M & Gasóleo M	▼	▲	▲	---	---	▼	▼ ¹	▲ ²	---
	MC ID	1600 rpm 1 carga	Tiempo de Inyección Pilot(Pi)_Main(M) Gasóleo Main(M) Gasóleo Main(M) Pentanol		P100 M & Gasóleo Pi_M	▼ >90%	▲	▲	---	---	▼ 50%	▼ ¹	▲ ²	---

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

=, el combustible alternativo presenta unos valores similares a los del combustible de referencia (generalmente, gasóleo)

¹ISFC

²ITE

3.5.3 Conclusiones

Los estudios de pentanol como combustible son escasos comparados con los efectuados con metanol, etanol o butanol. Además, las emisiones y prestaciones no han sido analizadas en profundidad cuando se realizan algunos reglajes en el motor. Por ejemplo, cuando se avanza o retrasa la inyección, cuando se aumenta la presión de inyección o se inyecta pentanol en el colector de admisión. Aún así, de los estudios desarrollados se deduce que el empleo de

pentanol mezclado con gasóleo conlleva una reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno y hollín pero un incremento de los hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono. En cuanto al consumo y la eficiencia térmica, no hay una tendencia clara del efecto que puede conllevar el uso de pentanol en los motores diésel.

3.6 Hexanol

El estudio de hexanol como combustible alternativo al gasóleo es casi inexistente. Sin embargo, sí ha sido estudiado más ampliamente como posible emulsor o cosurfactante en mezclas de gasóleo con distintos compuestos [109, 110, 112, 132-135].

3.6.1 Propiedades fisicoquímicas

El hexanol está compuesto por un seis carbono, catorce hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular $C_6H_{14}O$. A continuación se enumeran las características más reseñables del hexanol [47]:

- Líquido incoloro de olor característico.
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del metanol son 157 °C, -44,6 °C y 63 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 290 °C.
- Por encima de los 63 °C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.
- Reacciona con oxidantes fuertes.

3.6.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo hexanol/gasóleo

Como se ha comentado, el empleo de hexanol como combustible es casi inexistente siendo mayor su aplicación como cosurfactante. Wu y otros [69] concluyeron que, entre otros alcoholes, el hexanol podía actuar como cosurfactante en microemulsiones de gasóleo, agua y surfactantes comerciales. También ha sido empleado como reactivo en la formulación de

aditivos. Guilera y otros [146] estudiaron la síntesis de etil hexil éter; este compuesto es propuesto como aditivo al gasóleo para, entre otros aspectos, reducir las emisiones de material particulado en los motores de combustión interna. El hexanol es empleado en la síntesis como reactivo.

El hexanol, además de como cosurfactante en emulsiones, ha sido empleado en mezclas de alcohol con gasóleo. Sathiyagnanam y otros [147] emplearon el hexanol para mejorar la solubilidad del etanol en mezclas con gasóleo y así prevenir la separación de ambos. Comprobaron que el hexanol era miscible en cualquier proporción en el etanol y hasta un 15% en el gasóleo. Los resultados mostraron que gracias al uso de 10% de hexanol (en volumen) era posible aumentar la proporción del etanol hasta un 45% (en volumen). Ensayaron cinco mezclas etanol/hexanol/gasóleo: 100/0/0, 70/20/10, 65/25/10, 55/35/10 y 45/45/10. Los resultados mostraron una disminución de humo pero un incremento de las emisiones de óxidos de nitrógeno.

En cuanto a los estudios en los que el hexanol es estudiado como combustible, principalmente se ha analizado la combustión o distintos parámetros asociados a la misma. Togbé y otros [148] estudiaron las características de combustión y oxidación del hexanol; midieron, entre otros parámetros, la velocidad de combustión y el efecto de la presión sobre la velocidad de la llama. Además, determinaron un modelo teórico de combustión que fue refrendado por los valores experimentales obtenidos en el laboratorio. Abundando en la combustión del hexanol, Ding y otros [149] caracterizaron el hexanol (entre otros combustibles) para un rango amplio de bajas presiones (de 35 kPa a 101 kPa). Para ello, evaluaron algunos de los parámetros fundamentales de la combustión: el punto de ebullición, el punto de inflamación y el límite de inflamabilidad. Los resultados mostraron que tanto la temperatura de autoignición como la de ebullición decrecían con la disminución de la temperatura; sin embargo, el límite inferior de inflamabilidad aumentaba conforme la presión disminuía. Por otro lado, Heufer y otros [140] estudiaron la influencia de los grupos funcionales de los hidrocarburos en el proceso de ignición; analizaron los grupos hidroxilos

de los alcoholes butanol, pentanol y hexanol comparándolo con los alcanos (hidrocarburos saturados) a diferentes presiones y temperaturas. Los resultados mostraron que el grupo hidroxilo proporcionaba una ignición más rápida a altas temperaturas pero que decrecía a bajas temperaturas. Además, la influencia del grupo hidroxilo a bajas temperaturas parecía decrecer conforme aumentaba la longitud de la cadena, entendiéndose despreciable su influencia en las cadenas muy largas de carbonos.

Algunas características físicas de las mezclas gasóleo y hexanol fueron evaluadas por Alok y otros [150]. En mezclas con hexanol hasta el 45%, con incrementos del cinco por ciento, evaluaron, entre otros parámetros, densidad, viscosidad, temperatura de ebullición y de autoignición. Establecieron la mezcla con el 5% de hexanol como la recomendada puesto que los distintos parámetros evaluados, con excepción de la temperatura de ebullición, cumplía con los estándares.

A continuación se comenta el único estudio que se ha localizado en el que se empleara hexanol en un porcentaje representativo como combustible alternativo. Sundar Raj y Saravanan [151] ensayaron mezclas de gasóleo con hexanol en un motor monocilíndrico de inyección directa a 1500 rpm y a plena carga; los porcentajes utilizados del alcohol oscilaron entre el 10% y el 50% en volumen, con incrementos del 10%. También analizaron el efecto de la recirculación de gases de escape en las prestaciones del motor. Los resultados mostraron que el empleo de hexanol conllevó un aumento en el tiempo de retraso y de la presión máxima del cilindro. Las mezclas oxigenadas presentaron un consumo superior, mayor conforme aumentó el porcentaje de hexanol, y una eficiencia térmica superior a la del combustible de referencia. En relación con las emisiones, las mezclas mostraron una reducción en humo e incremento en óxidos de nitrógeno. Para paliar este incremento de óxidos de nitrógeno se empleó la recirculación de los gases de escape, consiguiendo una disminución de dichos óxidos pero empeorando el comportamiento en el consumo, eficiencia térmica y emisiones de humo (debido al deterioro de la fase difusa de la combustión). En la Tabla 7 se presenta un resumen de este estudio.

Tabla 7 Resumen de los ensayos con hexanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO					RESULTADOS								
	Hexanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[151]	10, 20, 30, 40, 50	---	Mezcla	Gasóleo	Hx10- Hx50 (EGR=0)	▲	---	---	▼	---	---	▲	▲	Pmáx (Hx10: =; resto: ▲)
	MC, ID	1500 rpm	EGR (25%)		Hx (EGR & Sin_EGR)	▼ 60%	---	---	▲	---	---	▲	▼	Pmáx ▼ (solo evaluado en Hx10)

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

=, el combustible alternativo presenta unos valores similares a los del combustible de referencia (generalmente, gasóleo)

3.7 Heptanol

El heptanol no es un alcohol que haya sido estudiado como alternativa a los combustibles fósiles. En los escasos estudios que se han encontrado en relación con los motores de combustión su empleo ha estado enfocado a su función de surfactante [110, 133, 134].

3.7.1 Propiedades fisicoquímicas

El heptanol está compuesto por siete carbonos, dieciséis hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular $C_7H_{16}O$. A continuación se enumeran las características más reseñables del heptanol [152]:

- Líquido incoloro de olor característico.
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del heptanol son 175,8 °C, -34,6 °C y 71 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 292 °C.
- Las mezclas vapor/agua son explosivas con un calentamiento intenso.

3.7.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo heptanol/gasóleo

El heptanol, como se ha comentado, ha sido empleado como surfactante y, en algunos casos, ha sido el que mejor comportamiento presentaba. Así, Li y otros [153] ensayaron microemulsiones de gasóleo y biodiesel sintético; emplearon ramnolípido como surfactante y como cosurfactantes utilizaron distintos tipos de alcoholes. Entre otras conclusiones, obtuvieron que el cosurfactante ideal era el heptanol. De igual forma, Duant y otros [112] estudiaron microemulsiones de gasóleo en las que también se empleaba ramnolípidos como surfactante y, como cosurfactantes; analizaron el comportamiento de cinco alcoholes (butanol, pentanol, hexanol, heptanol y octanol). Caracterizaron las microemulsiones del gasóleo evaluando, entre otros parámetros, la viscosidad cinemática y la tensión de interfase bajo diferentes condiciones. La microemulsión que consideraron más adecuada fue en la que se empleó heptanol como surfactante. No se han localizado estudios en los que se haya estudiado el heptanol como combustible alternativo al gasóleo.

3.8 Octanol

El octanol se emplea en gran variedad de procesos industriales: productos cosméticos, perfumería, disolventes, agentes antiespumantes y aromatizantes de alimentos [154].

Como carburante, como se muestra en la Figura 9, el octanol no ha sido un alcohol muy estudiado, aunque sí ha sido analizado como combustible alternativo en mayor profundidad que el heptanol y el hexanol. Al igual que otros alcoholes, también ha sido empleado para la fabricación de biodiésel [32, 34, 35] o como cosurfactante [112, 132, 155-161].

3.8.1 Propiedades fisicoquímicas

El octanol está compuesto por ocho carbonos, dieciocho hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular $C_8H_{18}O$. A continuación se enumeran las características más reseñables del octanol [47]:

- Líquido incoloro de olor característico.
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del octanol son 194 °C, -15,5 °C, y 81 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 253 °C.
- Reacciona con oxidantes fuertes.
- Por encima de 81°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.
- Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.
- Las mezclas vapor/agua son explosivas con un calentamiento intenso.

3.8.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo octanol/gasóleo

La facultad de surfactante del octanol ha sido comparada en algunos estudios con la ofrecida por otros alcoholes. Zhu y otros [162] estudiaron la estabilidad de las microemulsiones formadas por gasóleo, aceite de ricino y agua empleando como surfactante ramnolipido y como cosurfactante el alcohol 1-octanol. Analizaron el mecanismo de solubilización y midieron, entre otros parámetros, la densidad, la viscosidad dinámica, el poder calorífico, el punto de niebla y de vertido. Concluyeron, entre otros resultados, que el octanol era un cosurfactante ideal (comparándolo con butanol, pentanol, hexanol y heptanol) y determinaron la relación óptima respecto al surfactante. También Wang y otros [109] estudiaron el comportamiento del octanol, junto con otros alcanos, como cosurfactante en la formación de microemulsiones de gasóleo. Como resultado obtuvieron que, bajo las mismas condiciones, el n-octanol era el cosurfactante más apropiado.

De igual forma, Wang y otros [133] estudiaron las microemulsiones bioaceite sintético y gasóleo con el surfactante comercial Span 80. Para conseguir una solubilidad adecuada estudiaron las cualidades con distintos alcoholes como co-surfactantes (n-pentanol, n-hexanol, h-heptanol y n-octanol). Evaluaron algunas propiedades de la microemulsión, como por ejemplo, el poder calorífico, la densidad, la viscosidad cinemática, la estabilidad,

corrosividad, el punto de niebla y de vertido. Entre otros resultados, concluyeron que el octanol era el cosurfactante ideal. Xiong y otros [134] estudiaron el comportamiento de una microemulsión de gasóleo empleando distintos alcoholes como surfactantes: hexanol, heptanol, octanol y decanol. Para ello, experimentaron cinco mezclas con la siguiente composición: gasóleo (72%), emulsor (10%), agua (10%) y 8% alcohol (como cosurfactante). Analizaron distintos parámetros como la temperatura de ignición, viscosidad, punto de congelación, temperatura de resistencia a la explosión y al fuego. Las mezclas en las que se empleó octanol obtuvieron unos mejores resultados. Chen y Gu [163] ensayaron una microemulsión de gasóleo, oleato de monoetanolamina (como surfactante) y, como cosurfactantes, estudiaron distintos alcoholes. Del análisis de distintos parámetros (cantidad de surfactante empleado, tamaño de partículas de la microemulsión, etc.) concluyeron que era necesario un alcohol mayor de tres carbonos y que el octanol era un cosurfactante apropiado.

En cuanto a los ensayos de prestaciones y emisiones con octanol, Deep y otros [154] ensayaron mezclas octanol/gasóleo para analizar la influencia del alcohol en las prestaciones y emisiones del motor. Experimentaron cuatro mezclas, con porcentajes que variaron del 10 al 40 % con incrementos de un 10%, en un motor monocilíndrico. En cuanto a la eficiencia térmica, todas las mezclas presentaron unos valores inferiores a la del gasóleo, siendo más acusado con el incremento de octanol en la mezcla. El consumo específico de las mezclas fue más elevado conforme aumentó el porcentaje del alcohol en la mezcla. En relación con las emisiones, el óxido de nitrógeno, el monóxido de carbono y el humo disminuyeron de manera proporcional al contenido de oxígeno del combustible ensayado. Sin embargo, los hidrocarburos inquemados presentaron una tendencia inversa, aumentando conforme lo hacía el porcentaje de octanol de la mezcla.

Por otro parte, Heuser y otros [164] estudiaron las emisiones del decanol, octanol y gasóleo. Los ensayos se llevaron a cabo en un motor monocilíndrico sometido a 1500 rpm (*imep* de 4,3 y 6,8 bar), 2280 rpm (*imep* de 9,4 bar) y 2400 rpm (*imep* de 14,8 bar); los tres primeros

estados pertenecientes al área del NEDC. Los ensayos se efectuaron con un nivel de óxidos de nitrógeno constante para cada uno de ellos (fijado con el EGR). En relación con el octanol, obtuvieron unas emisiones menores de material particulado en los cuatro puntos de carga; sin embargo, se apreció una emisión mayor de hidrocarburos inquemados. Para el monóxido de carbono y la eficiencia térmica los resultados no mostraron diferencias significativas. El motor alimentado con octanol fue más ruidoso que con el gasóleo.

Por su parte, Heuser y otros [165] estudiaron el comportamiento del octanol, en su estructura normal (1-octanol) y en el isómero dibutiléter, para analizar cómo afecta la estructura molecular (al ser dos combustibles con la misma composición pero distinta estructura, aportando ambos 12,3% de oxígeno, en masa). El motor y los ensayos realizados fueron análogos a los especificados en otro estudio [164]. Los resultados mostraron que con el octanol el motor era más ruidoso, presentando una disminución en partículas pero, por el contrario, un incremento en las emisiones de inquemados; en relación con el monóxido de carbono y la eficiencia se obtuvieron unos valores del mismo orden de magnitud, sin una tendencia general clara en los cuatro puntos analizados. Estos dos alcoholes también fueron ensayados por Heuser y otros [166] pero, además de medir los contaminantes habituales, analizaron los hidrocarburos emitidos por la combustión tanto del octanol como del dibutiléter. Obtuvieron una composición de emisiones casi igual a la del gasóleo con la excepción de los hidrocarburos inquemados; en los combustibles alternativos hubo un incremento del componente cancerígeno 1,3-butadieno pero una disminución del benceno y etil benceno.

Heuser y otros [167] ensayaron el 1-octanol y el isómero dibutiléter en un motor monocilíndrico analizando cinco puntos de carga: 1200 rpm (*imep* de 2,6 bar), 1500 rpm (*imep* de 4,3 y 6,8 bar), 2280 rpm (*imep* de 9,4 bar) y 2400 rpm (*imep* de 14,8 bar); los cuatro primeros estados pertenecientes al área del NEDC. Los ensayos se efectuaron con un nivel de óxidos de nitrógeno constante para cada uno de ellos (fijado con el EGR). El octanol presentó una menor eficiencia y, en relación con las emisiones, una disminución del

material particulado pero, por el contrario, un aumento de los inquemados y un mayor ruido; la emisión del monóxido de carbono no presentó una tendencia clara. Para mejorar el comportamiento de las emisiones, se ensayó con un mayor ratio de compresión, lo que supuso una mejora del comportamiento en cuanto a las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono, pero sin ser menores que las del gasóleo. Las emisiones del dibutiléter mejoraron las del gasóleo tanto en material particulado, como en hidrocarburos y en monóxido de carbono; en cuanto a la eficiencia térmica y ruido no hay una tendencia general. En la Tabla 8 se presenta un resumen de los estudios anteriormente comentados.

Tabla 8 Resumen de los ensayos con octanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				RESULTADOS									
	Octanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia	Mezclas	NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[154]	10, 20, 30, 40	---	Puro	Gasóleo	O10 O20 O30 O40	▼ 13.34- 26.68% p carga	▼ 4.76- 23.81% p carga	▲ 7.41- 22.2% p carga	▼ 5.51- 25% p carga	---	---	▲ 14.28- 28.97% p carga	▼ 7.42- 15.55% p carga	---
	MC	Régimen: - -- carga de 0 a 100%	---											
[164]	100	---	Puro	Gasóleo EN590	O100	---	◆	▲	---	▼	---	---	▼ ¹	Ruido: ▲
	MC	4 puntos (3 del NEDC)	EGR (NOx cte)											
[165]	100	---	Puro	Gasóleo EN590	O100	---	◆	▲	---	▼	---	---	▼ ¹	Ruido: ▲
	MC	4 puntos (3 del NEDC)	EGR (NOx cte)											
[166]	100	---	Puro	Gasóleo EN590	O100	---	◆	▲	---	▼	---	---	▼ ¹	Ruido: ▲
	MC	5 puntos (4 del NEDC)	EGR (NOx cte)											
[167]	100	---	Puro	Gasóleo EN590	O100	---	◆	▲	---	▼ 85%	---	---	▼ ¹	Ruido: ▲
	MC	5 puntos (4 del NEDC)	EGR (NOx cte) // ratio compresión											

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

¹ITE

3.8.3 Conclusiones

Los estudios de octanol como combustible son escasos comparados con los efectuados con metanol, etanol o butanol. Aún así, de los estudios desarrollados se deduce que el empleo de octanol mezclado con gasóleo conlleva una reducción de partículas pero un incremento de

los hidrocarburos inquemados y de ruido y una reducción de la eficiencia térmica; en relación con las emisiones de monóxido de carbono, no hay una tendencia clara de cómo puede afectar el uso de octanol a este contaminante.

3.9 Nonanol

Como se representó en la Figura 9, los estudios del nonanol relacionados con los motores de combustión son casi inexistentes, no se ha localizado ningún estudio en el que se efectúe un análisis de sus prestaciones o emisiones, ya sea puro o mezclado con gasóleo. En el único trabajo que se ha encontrado, Koivisto y otros [168] estudian, en un motor monocilíndrico, la combustión de alcoholes desde el octanol hasta los alcoholes de dieciséis carbonos, comparando sus características con la de sus correspondientes hidrocarburos.

3.9.1 Propiedades fisicoquímicas

El nonanol está compuesto por nueve carbonos, veinte hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular $C_9H_{20}O$. A continuación se enumeran las características más reseñables del nonanol [152]:

- Líquido incoloro.
- Los puntos de ebullición y fusión e inflamación del nonanol son 212 °C y -3 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 280 °C.

3.10 Decanol

3.10.1 Propiedades fisicoquímicas

El decanol está compuesto por diez carbonos, veintidós hidrógenos y un oxígeno, siendo su fórmula molecular $C_{10}H_{22}O$. A continuación se enumeran las características más reseñables del decanol [169]:

- Líquido incoloro a amarillo claro, olor parecido a las flores del naranja.
- Los puntos de ebullición, fusión e inflamación del decanol son 229 °C, 7 °C y 110 °C, respectivamente. La temperatura de autoignición de este alcohol es de 288 °C.
- Su vapor se mezcla con el aire, formándose mezclas explosivas.

3.10.2 Prestaciones y emisiones del combustible alternativo decanol/gasóleo

Los estudios de decanol como combustible son muy escasos, habiéndose empleado hasta la fecha con otras finalidades. Xiong y otros [134] ensayaron el decanol como surfactante al preparar una microemulsión: gasóleo (72%), emulsor (10%), agua (10%) y 8% alcohol (como cosurfactante); analizaron distintos parámetros como el punto de inflamación, viscosidad, punto de congelación, temperatura de resistencia a la explosión y al fuego. De igual forma Dzulkefly [170] emplearon alcoholes superiores, entre ellos el decanol, para estudiar la solubilidad y viscosidad del metanol o etanol en distintas categorías de aceite crudo de palma (crudo, refinado y desodorizado) y el alcohol superior; comprobaron que cuanto mayor era la cadena del alcohol, mejor era la solubilidad y menor porcentaje de alcohol era necesario y, respecto a la viscosidad, aumentó conforme a la longitud de la cadena del alcohol y al porcentaje del mismo.

Moriya y otros [171] también analizaron el comportamiento del decanol como disolvente frente al acetato de isoamilo, en proporciones entre 2,5 %-10%, en la mezcla etanol/gasóleo; en concreto, analizaron la temperatura de ignición, el poder calorífico, la viscosidad, el consumo y las emisiones de óxidos de nitrógeno y humo. El decanol tuvo mejor comportamiento como disolvente que el acetato de isoamilo, proporcionando menores emisiones y un consumo similar al combustible de referencia. También Wang y otros [172] emplearon el decanol, entre otros alcoholes superiores, en el proceso de síntesis del surfactante AGS (alquil-gliceril-éter-sulfonato de sodio).

Los estudios hallados del decanol como combustible son del grupo de investigación ‘Tailor-Made Fuels from Biomass’ de la Universidad de Aquisgrán (Alemania). Hottenbach y otros [173] estudiaron el proceso de combustión de distintos hidrocarburos, entre ellos, el 1-decanol. Heuser y otros [164] evaluaron las emisiones del decanol puro y del gasóleo. Emplearon un motor monocilíndrico sometido a cuatro estados de carga: 1500 rpm (*imep* de 4,3 y 6,8 bar), 2280 rpm (*imep* de 9,4 bar) y 2400 rpm (*imep* de 14,8 bar); los tres primeros estados pertenecientes al área del NEDC. A través de la recirculación de las emisiones de escape, mantuvieron constantes las emisiones de óxidos de nitrógeno para cada estado de carga. Las emisiones de material particulado del decanol, para los cuatro estados de carga, fueron significativamente menores que las del gasóleo. Para los hidrocarburos inquemados, monóxido de carbono y eficiencia térmica obtuvieron unos valores del mismo orden de magnitud que el gasóleo, sin una tendencia clara en los cuatro puntos analizados. En cuanto al ruido, el motor fue algo más ruidoso con el decanol en todos los estados de carga estudiados.

Perteneciente a este mismo grupo de estudio, con objeto de analizar el efecto del número de cetano y la temperatura de ebullición de los combustibles en las emisiones, Janssen y otros [174] compararon el comportamiento del 1-decanol puro con gasóleo puro y con una mezcla formada, en volumen, por 70 % de gasóleo y 30 % E85 (mezcla formada por un 85% de etanol y 15% de gasolina). Los combustibles oxigenados propuestos en este estudio, aportaban a la combustión la misma cantidad de oxígeno (aproximadamente el 10%) pero diferían en el número de cetano (mayor el del decanol) y temperatura de ebullición (sobre los 250°C para el decanol y en el rango de 25-350°C para la mezcla E85/gasóleo). Los ensayos se efectuaron con un motor monocilíndrico a emisiones de óxidos de nitrógeno constantes, fijadas mediante la recirculación de las emisiones de escape, y para los mismos estados de carga del estudio precedente [164]. Para un estado de carga y a distintas tasas EGR, el decanol presentó, respecto a la mezcla que contenía E85, menores emisiones en hidrocarburos inquemados, monóxido de carbono y ruido, presentando similares emisiones en partículas. Respecto al gasóleo, el decanol presentó unos valores similares en monóxido

de carbono y ruido y una reducción en los inquemados, monóxido de carbono (leve) y partículas (significativa). Concluyeron que la investigación no mostró evidencias del efecto de la temperatura en las emisiones del motor.

Janssen y otros [175] volvieron a comparar el decanol con otro combustible que tenía también un 10% (en peso de oxígeno), en este caso el éster metílico de colza (biodiésel); comparando los dos con el gasóleo puro. Los ensayos se efectuaron con un motor monocilindro, a emisiones de óxidos de nitrógeno constantes (determinadas por la EGR), sometido a cuatro estados de carga (los mismos que los especificados en el trabajo [164]). Las emisiones de decanol no presentaron una tendencia clara respecto a las del gasóleo en cuanto a monóxido de carbono, hidrocarburos y ruido; sin embargo, tanto el biodiésel como el decanol presentaron disminuciones significativas en las emisiones de partículas. En la Tabla 9 se presenta un resumen de los estudios anteriormente comentados.

Tabla 9 Resumen de los ensayos con decanol

REF.	COMBUSTIBLE / ENSAYO				Mezclas	RESULTADOS								
	Decanol (% v/v)	Aditivo	Técnica	Referencia		NOx	CO	HC	Humo	PM	Soot	BSFC	BTE	OTROS
	Motor	Ensayo	Variables											
[164]	100	---	Puro	Gasóleo EN590	D100	---	◆	◆	---	▼	---	---	◆ ¹	Ruido: ▲
	MC	4 puntos (3 del NEDC)	EGR (NOx cte)											
[174]	100	---	Puro	Gasóleo	D100	---	▼	◆	---	▼	---	---	---	Ruido: =
	MC	4 puntos (3 del NEDC)	EGR (NOx cte)											
[175]	100	---	Puro	Gasóleo	D100	---	◆	◆	---	▼ 90% max	---	---	---	Ruido: ▲
	MC	4 puntos (3 del NEDC)	EGR (NOx cte)											

▲, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores mayores que los del combustible de referencia

▼, el combustible alternativo presenta, de forma global y para las distintas cargas, unos valores menores que los del combustible de referencia

◆, para las distintas cargas no hay una tendencia predominante entre los valores del combustible alternativo y el combustible de referencia

=, el combustible alternativo presenta unos valores similares a los del combustible de referencia (generalmente, gasóleo)

¹ITE

3.10.3 Conclusiones

Los estudios de decanol como combustible son casi inexistentes. Por tanto, las conclusiones no pueden considerarse muy sólidas al no haber un bagaje suficientemente amplio de investigaciones. De los estudios desarrollados la única conclusión que puede obtenerse es una reducción de las emisiones de partículas y un aumento de ruido. En cuanto a las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono, no hay una evidencia clara de cómo influye el uso de decanol en estos contaminantes.

3.11 Producción de bioalcoholes

De los diez alcoholes de esta revisión, los más estudiados como alternativa al gasóleo han sido el metanol y el etanol pero, en los últimos años, la búsqueda se ha ampliado a alcoholes superiores, principalmente, butanol y pentanol. Para que los alcoholes sean una alternativa real a los combustibles fósiles deben ser producidos por un medio que permita evitar la dependencia de estos últimos de aquellos países con grandes reservas de petróleo. Las principales tecnologías, como se comentó en el capítulo introductorio de esta tesis, son las denominadas primera, segunda y tercera generación, si bien el uso de esta terminología presenta controversia, pues según los autores el biodiésel de aceite de fritura podría estar en la primera o en la segunda generación.

La tecnología tradicional para producir biocombustibles (transesterificación para aceites y fermentación para azúcares) es la que más desarrollada está pero tiene el inconveniente de que se produce a partir de cultivos que también pueden utilizarse para fines alimentarios. Por este motivo, actualmente los estudios están más enfocados a la producción de biocarburantes de origen no alimentario. En la Tabla 10 se muestran en qué estado de maduración se encuentran las nuevas tecnologías para producir distintos biocarburantes [176].

Tabla 10 Estado de la tecnología en los biocombustibles de segunda y tercera generación

[176]

	Biocombustibles avanzados			Biocombustibles convencionales
	Investigación y desarrollo básicos y aplicados	Demostraciones	En primeras fases de comercialización	Comercial
Bioetanol		Etanol celulósico		Etanol procedente de cultivos de azúcar y almidón
Biocombustibles tipo gasóleo	Biodiésel procedente de microalgas; hidrocarburos con base azúcar	Gasóleo BtL(1) (procedente de gasificación + FT (2))	Aceite vegetal tragado con hidrógeno	Biodiésel (producido por transesterificación)
Otros combustibles y aditivos	Nuevos combustibles (p.ej. Furanos)	Biobutanol; DME (3); Combustibles basados en pirólisis	Metanol	
Biometano		Bio-SG (4)		Biogas (de digestión anaerobia)
Hidrógeno	Cualquier otra nueva vía	Gasificación con reformado	Biogás reformado	

■ Biocombustible líquido ■ Biocombustible gaseoso

(1) De biomasa a líquidos; (2) Fischer-Tropsch; (3) Dimetiléter; (4) Gas biosintético

El bioetanol es el que tiene una mayor implantación a nivel mundial, siendo Estados Unidos uno de los países en los que mayor es su expansión. En Estados Unidos, la producción de bioetanol se realiza, principalmente, a partir del almidón y azúcares del maíz o de materias primas celulósicas (pasta, madera y residuos de cultivos) [177]. En la Tabla 11 se ofrecen los datos más relevantes relacionados con la comercialización de bioetanol en Estados Unidos, concretamente con el E85 (85% bioetanol y 15% de gasolina). Cabe aclarar que las empresas que efectuaban la mezcla recibían un subsidio de 0,45 \$/galón por cada galón de etanol que era mezclado con gasolina para el consumo en vehículos pero este programa finalizó en enero de 2012 [178].

Tabla 11 Datos de comercialización de E85 en Estados Unidos

		2000
Núm. estaciones que venden E85 [177]	2674 (año 2015)	113
Núm. plantas que producen etanol [177]	210 (año 2014)	56
Consumo de E85 (millones de galones)	137 (año 2011)	10530 [179]
	Precio medio en las estaciones de servicio en (\$/galón) [180]	
	Octubre 2012 [180]	Julio 2015 [177]
Gasolina	3,82	2,82
Gasóleo	4,13	2,93
E85	3,47	2,36

Desde el año 2000, en Estados Unidos ha habido un incremento muy significativo de las distintas infraestructuras para ofrecer en más estaciones de servicio la posibilidad de elegir E85 como combustible para el vehículo. El precio es algo más bajo que el de la gasolina pero hay que tener en consideración que la energía por litro es menor.

Por tanto, y en base a este caso real, es lógico pensar que en breve intervalo de tiempo sea posible implantar otro tipo de bioalcoholes puesto que también pueden producirse de una forma renovable. El metanol puede producirse, por ejemplo, a partir de bagazo de caña [181] o gasificación de residuos de la biomasa [182]. El pentanol puede obtenerse mediante fermentación microbiana [183] o por biosíntesis de glucosa [184]. Incluso los alcoholes de cadena más larga pueden fabricarse de forma renovable; el octanol se puede producir a partir de biomasa [185]; en algunos casos se ha empleado la bacteria *Escherichia coli* para su producción a partir de glucosa y ácidos grasos [186, 187].

El caso del butanol es, dejando a parte el etanol, el alcohol que está siendo más estudiado para su obtención de una forma renovable. Como puede observarse en la Figura 13 se puede obtener por distintas vías, a través de azúcares, almidón o lignocelulosa.

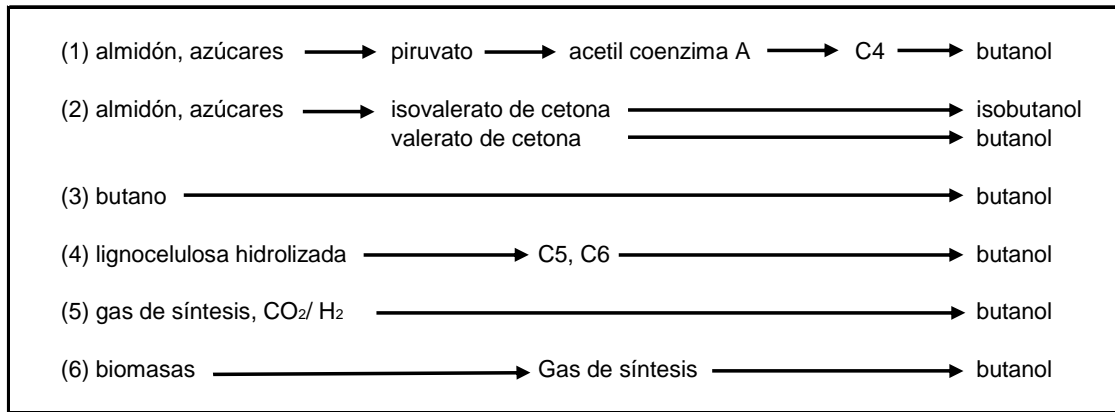


Figura 13 Producción de butanol [188]

Aunque el proceso de obtención del biobutanol es muy similar al del bioetanol en la actualidad no se fabrica a gran escala y, por tanto, su precio es mucho más elevado que el de los combustibles fósiles. Aún así, para analizar la viabilidad económica se comentarán dos estudios teóricos sobre la producción a gran escala del biobutanol, aunque la bibliografía sobre el coste y viabilidad económica de la producción de biobutanol no es muy extensa y, además, los resultados que muestran los distintos estudios no son comparables, puesto que las hipótesis de partida suelen diferir (coste de la planta, plazo de amortización, ubicación, procesos, capacidad de producción, inflación, etc.). De dichos estudios se comentan los de Festel y Kumar:

- Festel [189], en el año 2007, efectuó un estudio comparativo del coste de producción entre distintos biocombustibles y los combustibles convencionales, gasolina y gasóleo. Este estudio contempla, entre otros aspectos, el tipo de biocarburante, la materia prima, el coste de producción, la inversión, la venta de subproductos, así como distintos escenarios de implantación. Como hipótesis de trabajo más destacables se establecen las siguientes: producción a gran escala de los biocombustibles, los combustibles convencionales están gravados por impuestos y la producción de biocombustibles no tiene ningún tipo de desgravación fiscal. El beneficio, calculado como la diferencia entre el precio a pagar en la estación de servicio para repostar y todos los costes e impuestos por litro, se toma como criterio de rentabilidad. Como precio de la gasolina y el gasóleo en la estación de servicio se consideró 1,30 €/l y 1,10 €/l, respectivamente.

Como puede observarse en la Tabla 12, en principio se han considerado 13 escenarios sin tener en cuenta los costes de mezclado y distribución ni la diferencia energética de los distintos combustibles; de los 13 escenarios, tres se refieren al empleo de biobutanol (P-1a, P1-b y P1-c) y, en todos ellos, se obtienen beneficios.

Tabla 12 Resumen del estudio de Festel [189]

Escenario	Biocombustible	Materia prima	Región	Hipótesis	Capacidad de la planta (kt/año)	Inversión en la planta (mill. €)	Costes de producción (a) (€/l)	Margen de beneficio (€/l)
P-0	Gasolina	Petróleo crudo	Europa	60 \$/barril	10000	2600	0,37	0,05
P-1a	Biobutanol	Maíz	EEUU	Gran escala 2008	200	240	0,33	0,02
P-1b	Biobutanol	Lignocelulosa	EEUU	Gran escala 2008	200	240	0,30	0,05
P-1c	Biobutanol	Lignocelulosa	Europa	Gran escala 2008	200	240	0,31	0,09
P-2a	Bioetanol	Lignocelulosa	EEUU	Gran escala 2008	50	90	0,45	-0,13
P-2b	Bioetanol	Lignocelulosa	EEUU	Gran escala 2008	200	240	0,30	0,02
P-2c	Bioetanol	Lignocelulosa	EEUU	Gran escala 2012	200	240	0,27	0,05
P-2d	Bioetanol	Lignocelulosa	Europa	Gran escala 2008	200	240	0,36	0,01
P-2e	Bioetanol	Trigo	Europa	Gran escala 2006	200	200	0,48	-0,11
D-0	Gasóleo	Petróleo crudo	Europa	60 \$/barril	10000	2600	0,37	0,06
D-1	Biodiésel	Semilla de colza	Europa	Gran escala 2006	200	40	0,54	-0,13
D-2a	BTL	Madera	Europa	Gran escala 2008	120	180	1,02	-0,61
D-2b	BTL	Madera	Europa	Gran escala 2012	1200	1800	0,82	-0,41

(a) Costes de la materia prima menos los ingresos de los subproductos + costes de transformación + gastos de capital (sin los costes de mezclado y distribución)

Nota: Sin la corrección con la densidad energética, incluido el impuesto sobre los hidrocarburos y las ecotasas en Alemania (aproximadamente 0,65 €/l para la gasolin y 0,47 €/l para el diésel) en los costes de inversión del biodiésel se incluyen los molinos de aceite

En la Figura 14 se observa, por un lado, el coste de producción cuando se consideran además los costes asociados al mezclado y distribución (barra gris claro); por otro lado, también se muestra el coste cuando se consideran tanto los costes asociados al mezclado y distribución como la menor densidad energética del biobutanol (barra gris oscuro). En este caso, únicamente el escenario P1-c Tabla 12 sería competitivo.

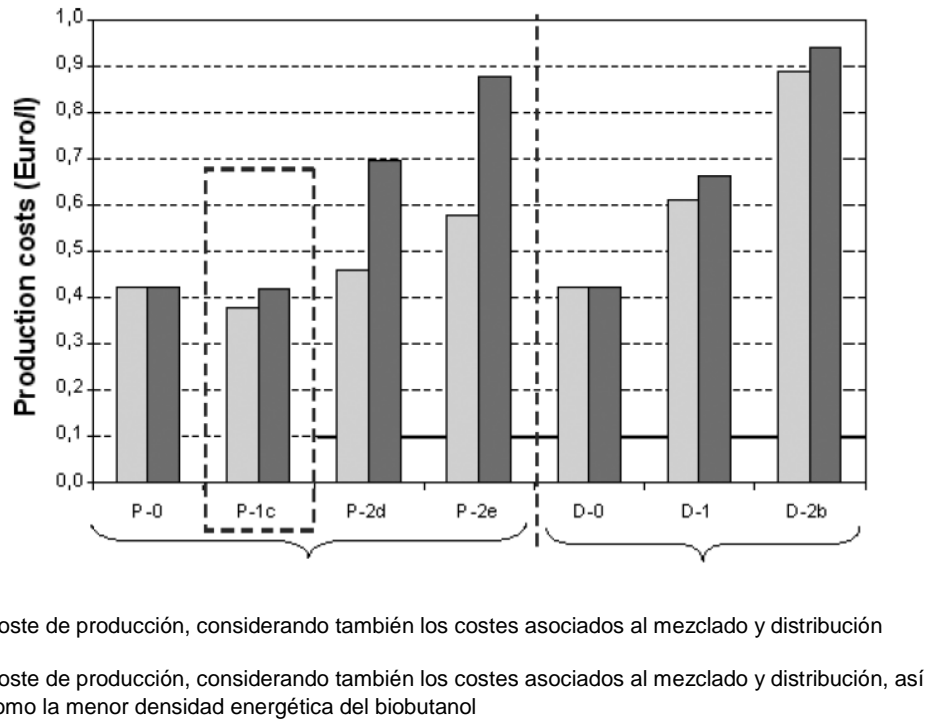


Figura 14 Coste de producción evaluando mezclado, distribución y diferencia energética de butanol y gasóleo [189]

- Kumar y otros [190], en el año 2011, efectuaron un estudio para evaluar el coste de producción del biobutanol en función de la materia prima empleada, celulósica o no. La planta en estudio estaba diseñada para la producción de 10000 t/año de biobutanol. En la evaluación de costes se consideraron, entre otros aspectos, la materia prima, la producción, la inversión, la venta de subproductos, los impuestos, el interés y la depreciación. Como materias primas celulósicas o lignocelulósicas se evaluaron: bagazo, paja de cebada, paja de trigo, tallo de maíz y biomasa herbácea; como no celulósicas: glucosa, caña de azúcar, maíz y sagú. En la Figura 15 se observa que el coste de producción es menor cuando se emplea materia prima celulósica, con excepción de la caña de azúcar.

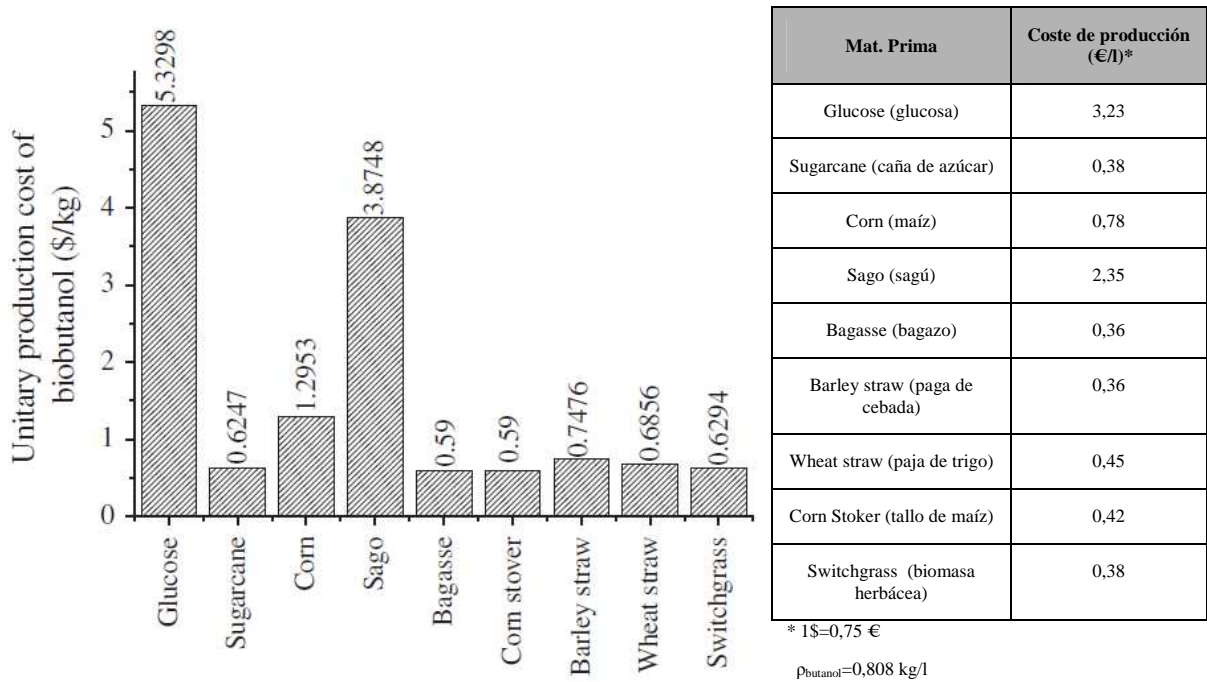


Figura 15 Coste de producción de biobutanol en función de la materia prima. Fuente: [190].

Conversión unidades (elaboración propia).

En esta investigación también se hace un estudio de sensibilidad y, entre otros casos, se considera el escenario en el que no se vendan los subproductos generados (etanol y acetona). Como puede comprobarse en la Figura 16, el coste de producción, como mínimo, se duplicaría en los procesos productivos que emplean las materias primas lignocelulósicas, siendo el coste del orden de 1,5 \$/kg (0,91 €/l)

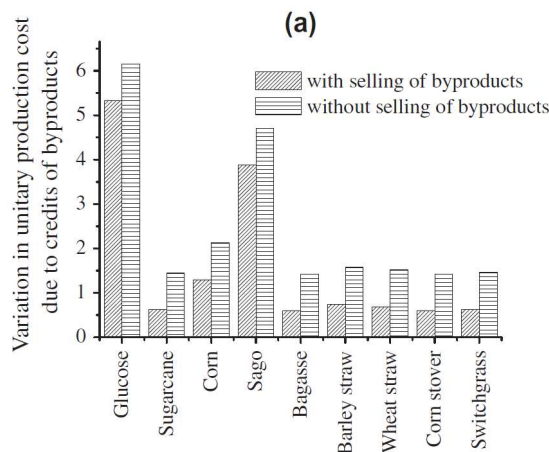


Figura 16 Coste de producción en función de la venta de subproductos. Fuente: [190]

En la bibliografía también pueden encontrarse estudios teóricos en los que las conclusiones son menos esperanzadoras; efectivamente, Pfromm y otros [191] prevén que el precio del butanol oscilará en los próximos años, 2013-2027, entre 0,4 €/l y 0,5 €/l y Qureshiy otros [192] estimaron un coste de producción de 0,45 €/l y 0,79 €/l.

En resumen, con el empleo del bioetanol en Estados Unidos y con la posibilidad tecnológica de fabricar los alcoholes más estudiados de forma renovable, con mención especial en el biobutanol, se concluye que las perspectivas son halagüeñas para que en un futuro próximo los bioalcoholes usados como combustibles alternativos sean una realidad.

4 SELECCIÓN DE LOS ALCOHOLES DE ESTUDIO

En el capítulo precedente se ha presentado una revisión bibliográfica de los distintos estudios llevados a cabo con los alcoholes usados como combustible. En el presente capítulo, para determinar qué alcohol investigar en esta tesis, se establecen cuáles son las propiedades consideradas como las más representativas de un combustible para motores diésel. Posteriormente, se evaluará cómo afecta la estructura molecular de los hidrocarburos a algunas de esas propiedades y a las emisiones de gases contaminantes, determinando si es más aconsejable investigar alcoholes superiores o inferiores.

4.1 Propiedades de un combustible

Para evaluar cuáles son las propiedades más importantes en un combustible se comentará el proceso de combustión que se produce en un motor diésel y, además, se hablará de otras que, no siendo importantes en la combustión, sí lo son en otros aspectos (funcionamiento a bajas temperaturas, prestaciones y distribución y almacenamiento).

4.1.1 Proceso de combustión

El proceso de combustión en el motor diésel puede dividirse en tres fases [193]:

- La primera de ellas viene caracterizada por el tiempo de retraso. En el motor diésel conforme va subiendo el pistón el aire se comprime y, en las proximidades del punto muerto superior, el combustible líquido es pulverizado en el interior del cilindro. Como

la presión y la temperatura son muy elevadas en el interior del cilindro en el momento de la inyección, tan pronto como se inyecta el combustible y se forma la primera gota, tiene lugar el comienzo de la reacción química. Sin embargo, esta reacción comienza tan lentamente que la aparición de la llama tiene lugar después de un cierto periodo de tiempo, llamado tiempo de retraso (t_r); es decir, tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y la ignición del mismo. Este tiempo está caracterizado por dos fenómenos distintos que se solapan sin sumar su duración, dando el retraso global del combustible:

- En primer lugar, el retraso físico. Es el tiempo que transcurre desde que el combustible es introducido en el cilindro hasta la formación de las gotas y su posterior calentamiento y vaporización. Por tanto, este tiempo es función de las características del chorro (dependiendo, además del combustible, del propio inyector), de las propiedades físicas del combustible (viscosidad, volatilidad, densidad, etc.) y de las características del interior del cilindro (la presión, temperatura y turbulencias del aire). Al inicio de la inyección no se produce inmediatamente la vaporización del combustible, sino con la aparición de las primeras gotas en la periferia del chorro, que ha comenzado a disgregarse. Las gotas se dispersan y, rápidamente, se forma alrededor de ellas una mezcla combustible/aire que puede autoinflamarse. En este momento comienza el retraso químico; cuando finaliza la evaporación de los hidrocarburos más pesados se considera que ha terminado el retraso físico.
- En segundo lugar, el retraso químico. Es el tiempo que transcurre para que se den las prereacciones en el combustible para que se autoinflame. Estas prereacciones químicas se producen casi inmediatamente después de haberse inyectado el combustible, puesto que rápidamente existen gotas del mismo que están rodeadas de vapor. El dosado de las capas gaseosas que circundan las gotas, va enriqueciéndose progresivamente debido al calentamiento. Con el incremento de la temperatura y presión del interior del cilindro, las capas de

mezcla de aire y combustible van elevando paulatinamente su temperatura, hasta que finalmente se autoinflaman. Como ni la proporción de la mezcla combustible/aire ni la presión y temperatura del interior del cilindro son homogéneas, habrá zonas con un dosado muy bajo y otras muy alto, la autoinflamación aparecerá donde el dosado local sea más favorable. La composición del combustible, la temperatura y presión del interior del cilindro determinan el tiempo de retraso químico.

Al contrario que en el motor Otto, el punto donde tiene lugar el encendido no viene fijado por ningún factor fácilmente controlable. La llama suele aparecer cuando la distribución del aire y combustible no es todavía homogénea, estando una gran parte del combustible en estado líquido. El encendido de la mezcla no depende de la transmisión de energía desde otra zona, sino que se autoinflama como consecuencia de la elevada presión y temperatura del cilindro, aunque la llama sí se transmite y, por tanto, inflar zonas cercanas. Así pues, la combustión es debida principalmente a las condiciones locales de cada parte de la mezcla.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que el tiempo de retraso también dependerá, en su caso, de la proyección del chorro de inyección sobre las superficies del interior del cilindro. El chocar el chorro sobre las superficies calientes conlleva una reducción del tiempo de retraso puesto que, por un lado, se favorece la vaporización (disminuyendo el retraso físico) y, por otro, la temperatura de la mezcla aumenta (reduciendo también el retraso químico).

- La segunda fase es el período de rápida combustión. En esta fase se produce la combustión de la porción del combustible gasificado y mezclado con el aire que ha sido inyectado en el tiempo de retraso. El tiempo de retraso determina, en gran medida, la velocidad de combustión y el incremento de la presión. Si el tiempo de retraso es grande, implicará que el combustible ha podido vaporizarse y mezclarse en mayor proporción y, además, conllevará que la cantidad de combustible inyectado es mayor; puede ocurrir que, si el tiempo de retraso es suficientemente largo, cuando se produzca

la inflamación haya una cantidad importante de combustible vaporizado y bien mezclado con el aire. Esta fase se caracteriza por el volumen de combustible inyectado, por la cantidad de combustible gasificado (función de la finura de las gotas del chorro y de la turbulencia) y, de éste, la cantidad de combustible que encuentra el oxígeno necesario para la combustión (función de la penetración del chorro y de la turbulencia). Hay que tener en cuenta que la finura de las gotas del chorro y el reparto de combustible en la masa del aire son condiciones contrapuestas ya que la gota fina tiene menor penetración.

- La tercera fase de combustión abarca el periodo que transcurre desde la presión máxima hasta el punto en el que termina la combustión. En esta fase se da una de estas dos situaciones:
 - Ángulo de retraso mayor que el ángulo de inyección. En este caso la combustión implica sólo al combustible existente de la fase anterior que no haya encontrado el oxígeno necesario durante la segunda fase. La velocidad de combustión dependerá del oxígeno existente y del combustible que exista sin quemar. En estos casos, la combustión será muy rápida con presiones finales elevadas.
 - Ángulo de retraso menor que el tiempo de inyección. En esta fase el combustible que todavía no se ha quemado, junto con el que se inyecta posteriormente se quema a una velocidad que será función del oxígeno que pueda encontrar para su combustión. La velocidad de combustión dependerá de la ley de inyección y de las características del chorro.

Como se ha comentado, el proceso de combustión está ligado a la distribución del combustible en el aire, y dado que el tiempo disponible para este proceso es muy corto, es necesario, por una parte, unas buenas características del sistema de inyección y, por otra, una gran turbulencia para favorecer la distribución del mismo. El que predomine una u otra tendencia depende del tipo de motor, de cámara abierta o inyección directa (el papel principal de la distribución del combustible se debe al sistema de inyección) o de cámara

divida o inyección indirecta (en los que la turbulencia, determinada por la geometría de la cámara, es la que juega un papel preponderante). En la Figura 17 se muestra la evolución de las fases de la combustión en función de P- α (presión en el interior del cilindro-ángulo del cigüeñal).

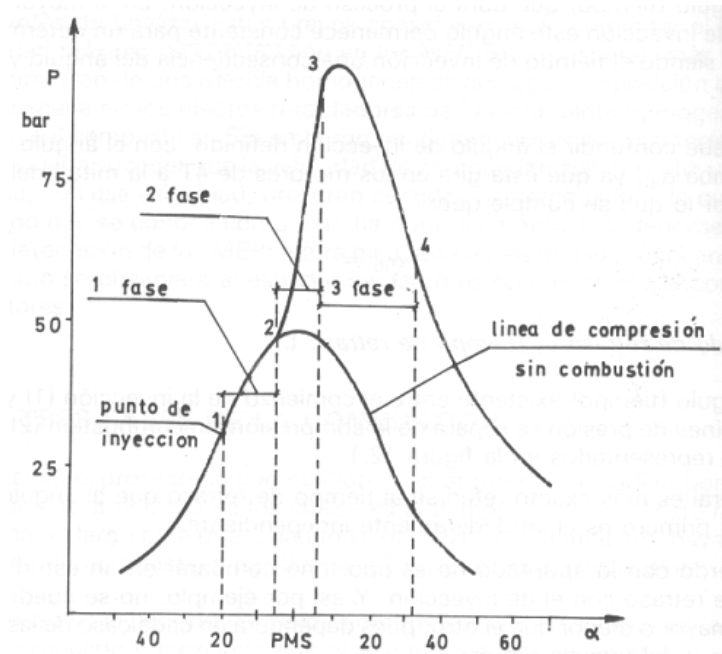


Figura 17 Fases del proceso de combustión [193]

Del proceso de combustión se consideran como magnitudes más importantes del combustible la viscosidad, el calor latente de vaporización, la densidad, la cantidad de oxígeno, la volatilidad y la temperatura de autoinflamación.

4.1.2 Otras propiedades exigibles

En el anterior apartado se ha comentado el proceso de combustión para determinar qué magnitudes se consideraban importantes en el mismo. Sin embargo, existen otras propiedades que son igualmente importantes de las que no se observa su influencia directamente en el proceso de combustión, como son funcionamiento a bajas temperaturas, prestaciones y distribución y almacenamiento.

4.1.2.1 Funcionamiento a bajas temperaturas

Los gasóleos tienen una composición de hidrocarburos con un amplio rango de puntos de congelación. Al descender la temperatura puede iniciarse la congelación formando una fase sólida en el seno del combustible líquido que puede provocar la colmatación de los filtros, obstrucción de los inyectores, variación de las propiedades del combustible, etc. Por tanto, se deben cumplir ciertos requisitos para que los fenómenos de cristalización de las parafinas no se produzcan o al menos que no afecten significativamente al comportamiento del combustible en la combustión.

Para evaluar el comportamiento del combustible a bajas temperaturas se definen tres puntos de temperatura:

- punto de niebla, también se conoce como punto de enturbiamiento. Es el valor mínimo de la temperatura ambiente en la que el combustible es líquido; es decir, temperatura a partir de la cual comienza la formación de cristales de parafinas (se enturbia) [194].
- punto de obstrucción del filtro en frío (POFF). Es el punto de referencia que se utiliza para conocer el comportamiento del flujo en frío de los combustibles. Este punto puede definirse como la temperatura más alta a la cual deja de pasar un equipo estándar de filtración en un tiempo determinado un volumen dado de combustible, después de haberlo enfriado en condiciones normalizadas [195].
- punto de vertido, también se conoce como punto de congelación. Es el valor mínimo de temperatura en la que el combustible permanece sin cristalizar completamente; es decir, temperatura a partir de la cual el combustible no se puede verter puesto que deja de fluir [194].

De estas tres temperaturas, la que está contemplada en la *UNE-EN 590 Combustibles para automoción. Combustibles para motor diésel (gasóleo). Requisitos y métodos de ensayo* es el punto de obstrucción del filtro en frío al ser el que mejor reproduce

el funcionamiento del motor. Por tanto, ésta será la temperatura que se considere en esta tesis.

4.1.2.2 Prestaciones

Las prestaciones de los motores de combustión se evalúan, principalmente, por las curvas de potencia, par motor y consumo específico de combustible. Estas prestaciones están determinadas, lógicamente, por el proceso de combustión. Sin embargo, en el propio proceso de combustión no se refleja la importancia del poder calorífico, sino en la curva de par motor (y por tanto en la de potencia) y en la de consumo específico de combustible. Para dos combustibles hipotéticos con idénticas propiedades pero con distinto poder calorífico como única diferencia, se obtendría un mayor valor de potencia y menor consumo específico (para una potencia dada) por aquel combustible que presentara un poder calorífico mayor. Por tanto, en la elección del combustible también se tendrá en cuenta el valor del poder calorífico del combustible.

4.1.2.3 Distribución y almacenamiento

Otro aspecto importante, además del proceso de combustión, es la logística (almacenamiento y distribución principalmente) que conlleva hoy día el abastecimiento de combustibles. Uno de los parámetros a tener en cuenta, desde el punto de vista de la seguridad del transporte de los combustibles, es la temperatura de inflamación (punto de inflamación). Esta magnitud también se considerará en la evaluación de la elección del combustible.

4.2 Propiedades más significativas de un combustible

En el proceso de combustión, comentado en el apartado 4.1, se consideran como magnitudes más significativas la viscosidad, el calor latente de vaporización, la densidad, la cantidad de oxígeno, la volatilidad, la temperatura de autoinflamación, el poder calorífico,

punto de obstrucción del filtro en frío y el punto de inflamación. A continuación se va a comentar cada una de ellas:

- Viscosidad. La viscosidad cinemática, ν , puede definirse como la resistencia de un líquido a fluir debido a la gravedad. La viscosidad tiene un papel importante en la lubricación del sistema de inyección, en la atomización y en las características de la pulverización en la cámara de combustión [114]; una elevada viscosidad conlleva un peor atomización de la pulverización del combustible y a un funcionamiento menos preciso de los inyectores [196]. Si la viscosidad es demasiado baja, el combustible chorreará sin pulverizarse convenientemente, y si es demasiado alta, los inyectores sufren una presión excesiva, que se traduce en un mayor diámetro medio Sauter y, por tanto, en una peor atomización del combustible y formación de carbonilla.
- Calor latente de vaporización. Es la energía absorbida por una sustancia al cambiar de estado líquido a estado gaseoso. En los motores diésel el combustible es introducido en los pistones, a través de los inyectores, en fase líquida. Debido a la presión y temperatura cambia de estado a fase gaseosa, siendo preciso absorber energía de la atmósfera que lo rodea. Un calor latente de vaporización elevado conlleva dificultades en el arranque en frío [193], provoca una disminución de temperatura de los gases del cilindro y un incremento del tiempo de retraso [197].
- Densidad. La densidad, ρ , puede definirse como la magnitud que expresa la relación entre la masa y el volumen de una sustancia. La densidad es una propiedad importante del combustible porque afecta al comportamiento del sistema de inyección. En relación con la bomba de inyección, cabe decir que un mismo volumen inyectado conlleva distinta cantidad de combustible introducido en la cámara de combustión en función de la densidad del combustible; a menor densidad menor cantidad de combustible inyectado. En cuanto al chorro inyectado, está determinado, fundamentalmente, por el ángulo cónico del chorro, la penetración de éste en la cámara y el tamaño de las gotas [193]. Hiroyasu y Kadota proponen una expresión empírica para evaluar el diámetro

medio Sauter que depende de forma directa del volumen de combustible inyectado [198] y, por tanto, de la densidad del combustible.

- Oxígeno. Un incremento en la fracción oxigenada del combustible implica un incremento en la fracción de combustible quemado en la fase previa a la combustión [197]. El enriquecimiento de oxígeno en la mezcla mejorará la combustión en la fase difusa y puede acortar la duración de esta fase [197]. La presencia oxígeno en el combustible facilita una combustión más completa y eficiente, lo que puede conllevar un menor consumo de combustible y una disminución en la producción de CO.
- Volatilidad [193]. La volatilidad es la tendencia que tiene una determinada sustancia a evaporarse. Cuanto más reducida sea la temperatura de vaporización de un combustible, más volátil puede considerarse. La volatilidad de un combustible debe ser suficiente para alcanzar una relación adecuada vapor de combustible/aire. Si la temperatura de vaporización es muy alta los componentes menos volátiles no se queman correctamente. En consonancia con las características demandadas por los motores, las gasolinas son más volátiles que los gasóleos.
- Temperatura de autoinflamación [193]. Temperatura mínima a la que el combustible se autoinflama al entrar en contacto con el aire sin necesidad de un agente exterior. Esta magnitud depende de la volatilidad del combustible. Los carburantes empleados en los motores diésel tienen que ser fácilmente autoinflamables, puesto que podría haber una importante acumulación de mezcla combustible vaporizado y aire, que al autoinflamarse provocaría un aumento muy brusco de la presión durante la segunda fase de la combustión. En relación con la autoignición, se define el número de cetano como la capacidad de autoignición de un combustible en presencia de oxígeno. Ésta es la propiedad más característica sobre la idoneidad de un combustible para su utilización en un motor diésel. Si el combustible posee un número de cetano elevado el motor arranca aún a temperaturas bajas, siendo la combustión más regular y suave, lo que supone un aumento del rendimiento y una disminución de la contaminación de los gases de salida.

El número de cetano está relacionado con el tiempo de retraso; cuanto mayor es, mayor es la tendencia al autoencendido de un gasóleo y por tanto menor su tiempo de retraso en el motor [199].

- Poder calorífico. Se definen dos tipos de poder calorífico, el inferior y el superior. La distinción entre ambos se basa en el estado en el que se encuentre el agua en los productos de combustión. Si el agua se encuentra en fase líquida, se obtiene el poder calorífico superior y, si está en fase vapor, el inferior. En los motores de combustión el poder calorífico representativo es el inferior puesto que, debido a la temperatura de los gases de escape, en los productos de la combustión el agua está en forma de vapor. Cuanto mayor sea el poder calorífico del combustible, mayor podrá ser la potencia que puede desarrollar el motor. El poder calorífico del combustible es importante porque tiene influencia, principalmente, en la potencia desarrollada y el consumo de un motor. Cuanto mayor sea el poder calorífico mayor podrá ser la potencia obtenida en el motor y menor será el consumo de combustible específico para desarrollarla.
- Punto de obstrucción del filtro en frío. Ya se ha comentado en el apartado 4.1.2.
- Punto de inflamación. El punto de inflamación puede definirse como la temperatura más baja de la porción de muestra que se ensaya, corregida a presión barométrica de 101,3 kPa (1 atm), a la que la aplicación de una fuente de encendido hace que el vapor de la porción de la muestra que se ensaya entre en ignición y la llama producida se propague a través de la superficie del líquido bajo las condiciones de ensayo específicas [200]. El punto de inflamación si bien no tiene demasiada importancia en la combustión sí es muy importante en el almacenamiento y transporte de los combustibles.

4.2.1 Influencia de la estructura molecular

Una vez comentadas las magnitudes más importantes exigibles a un combustible, se va a analizar cómo afecta la estructura molecular de los hidrocarburos a algunas de sus propiedades y a las emisiones contaminantes.

4.2.1.1 *Propiedades en función de la estructura molecular*

- Calor latente de vaporización. En los hidrocarburos alcanos no ramificados el calor latente de vaporización disminuye con el incremento de número de carbonos.
- Densidad. La densidad de un hidrocarburo puro está ligada a la relación H/C de dicho hidrocarburo, siendo la densidad menor al aumentar la cantidad de hidrógeno [194]. Dentro del mismo tipo de compuesto, la densidad aumenta con el número de carbonos; a igualdad de número de carbonos la densidad se incrementa según el siguiente orden: parafínicos < cicloparafínicos < aromáticos [199].
- Tendencia a la autoinflamación [193]. En los hidrocarburos alcanos no ramificados cuanto mayor es la cadena de carbonos mayor es la tendencia a la autoinflamación. Sin embargo, los alcanos ramificados o isoparafinas son menos autoinflamables que aquellos que, con el mismo número de carbonos, no lo son. Las n-olefinas —hidrocarburos con estructura de cadena abierta con uno o más enlaces dobles entre los átomos de carbono— son menos autoinflamables que las parafinas. Sin embargo, los cicloalcanos tienen una tendencia a la autoinflamación mayor que las isoparafinas pero menor que la de las n-parafinas con igual número de carbonos. Los aromáticos —formados por un anillo bencénico al que van unidos H o radicales formados por C y H— pertenecen a los compuestos con menor tendencia a la autoinflamación.

El número de cetano se incrementa con el peso molecular [199] y disminuye conforme decrece la longitud de la cadena del combustible y con el incremento de las ramificaciones [201, 202]. La disminución del número de cetano con el incremento de la fracción de alcohol en el combustible conlleva aumento en el tiempo de retraso [197].

- Poder calorífico. Varía en relación con las cantidades de hidrógeno y de carbono, de modo que cuanto mayor es la cantidad de hidrógeno tanto más elevado es el poder calorífico puesto que el correspondiente al hidrógeno es de 28700 cal/kg, mientras que el del carbono es tan sólo de 8140 cal/kg [203].

4.2.1.2 Emisiones en función de la estructura molecular

- Hollín. La formación de hollín es función, entre otros aspectos, de la temperatura de la combustión, del sistema de combustión y de la estructura del combustible [204].

En los alcanos, alquenos y alquinos, conforme aumenta el número de carbonos la tendencia a la formación de hollín aumenta —siendo menos acusada esta tendencia en los alcanos—; la existencia de dobles o triples enlaces entre átomos de carbono o de cadenas ramificadas también incrementa dicha tendencia [204, 205]. La existencia de isómeros produce un leve aumento de la tendencia a la formación de hollín [205]. También se incrementan las emisiones de hollín con el incremento de la densidad y la viscosidad [206]; la alta viscosidad entorpece la atomización y el retraso de la mezcla implicando una mayor tendencia a la formación de hollín [207]. El incremento de la relación H/C puede conllevar a una disminución de la emisión de hollín [92].

- Partículas (PM). En la emisión de partículas juegan un papel importante la presencia de hidrocarburos ramificados y las estructuras cíclicas de los componentes parafínicos del combustible [208].

Otros factores que influyen en la emisión de partículas son la viscosidad y la densidad; cuanto mayores sean, mayor tendencia a la formación de partículas [207]. Por otra parte, el incremento de NC mejora la combustión y, por tanto, reduce las emisiones de partículas [209].

La presencia de oxígeno conlleva una combustión más completa y evita o al menos reduce la formación de zonas ricas locales en la cámara de combustión, reduciendo la formación de precursores de partículas [210]. Además, combustibles con elevados ratios de C/H tienden a producir más partículas [210].

- Emisiones de CO. Pueden reducirse con el incremento de la porción de parafinas en el combustible [206]. También se reducirá la emisión de monóxido de carbono si los combustibles son muy oxigenados o se aumenta la presencia de oxígeno en la mezcla puesto que la combustión será más completa.

El incremento de CO es debido, principalmente, a una combustión incompleta propiciada, en parte, por el incremento de calor latente de los combustibles que conlleva una menor temperatura de combustión [92]. Además, el aumento del tiempo de retraso podría conllevar menores temperaturas en el ciclo, haciendo que parte de la combustión se diera en la carrera de expansión, con menores temperaturas y por tanto una reduciendo la tasa de oxidación de CO [92].

- Emisiones de hidrocarburos (HC). Disminuyen con el incremento de la densidad y la viscosidad [206]. El incremento del calor latente de vaporización o bajos números de cetano pueden conllevar un incremento de las emisiones de HC. Por otra parte, combustibles con elevadas relaciones C/H tienden a emitir más hidrocarburos inquemados [210].
- Emisiones de NO_x. Las emisiones de NO_x se incrementan con el aumento de la insaturación del combustible y conforme decrece la longitud de la cadena [201], con el incremento de la densidad y la viscosidad [206] y con la temperatura de combustión. Esta última es función, entre otros factores, del poder calorífico del combustible y del calor latente de vaporización [211]. En relación con el calor latente de vaporización, cuando el combustible se evapora el calor lo obtiene de la mezcla que lo rodea, por lo que desciende la temperatura del interior del cilindro; este enfriamiento reduce la temperatura y, por tanto, reduce la formación de NO_x.

Las emisiones de NO_x disminuyen, para el gasóleo convencional, con el incremento del número de cetano [201] ya que mejora la combustión [209]. Entre los métodos existentes para disminuir las emisiones de NO_x está la adición de combustibles oxigenados, como alcoholes, para aportar más oxígeno durante la combustión [197], aunque también se han constatado el efecto contrario [210] tal y como se ha reflejado en la revisión bibliográfica.

- Humo. El incremento del calor latente aumenta el tiempo de retraso y, con ello, mejora el mezclado del combustible con el aire, presentando una menor tendencia a la

formación de humo [92]. Dicha tendencia puede lograrse con el incremento de la relación H/C en el combustible [92] y con la no existencia de enlaces dobles [211].

4.3 Alcoholes seleccionados

De lo expuesto en el apartado 4.2 precedente para los hidrocarburos y extrapolando para los alcoholes se puede deducir que el aumento del número de carbonos en un alcohol y el no tener ramificaciones puede ofrecer una serie de ventajas como son:

- menor calor latente de vaporización,
- mayor densidad,
- mayor tendencia a la autoinflamación,
- mayor poder calorífico,
- mayor número de cetano,
- menor tendencia a la formación de humo

Aunque como inconvenientes puede presentar:

- menor porcentaje de oxígeno
- aumento de la emisiones de hollín

En relación con las emisiones de la mezcla alcohol/gasóleo en comparación con las del gasóleo puro, cabe decir que, considerando lo expuesto en el apartado precedente, no es posible establecer una tendencia clara de las emisiones de partículas, hidrocarburos inquemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno al darse factores antagónicos.

En la Tabla 13 se muestran algunas características del gasóleo y de los diez primeros alcoholes de cadena lineal: metanol (C1), etanol (C2), 1-propanol (C3), 1-butanol (C4), 1-pentanol (C5), 1-hexanol (C6), 1-heptanol (C7), 1-octanol (C8), 1-nonanol (C9) y 1-decanol (C10).

Por tanto, por todo lo expuesto anteriormente, cuanto mayor sea la longitud del alcohol mejor comportamiento o características tendrá el combustible (salvo la emisión de humos y porcentaje de oxígeno) lo que implicaría seleccionar el decanol como alcohol a ensayar. Pero, dado que el objeto de esta tesis es investigar alcoholes que puedan sustituir, en la medida de lo posible, a los combustibles fósiles es necesario contemplar que, al menos, las investigaciones actuales concluyan que es factible la producción del alcohol seleccionado en una biorrefinería. Como se comentó en la revisión, el etanol ya se produce de manera renovable mientras que el butanol también está siendo investigado para su producción renovable. Por tanto, considerando que a mayor longitud del alcohol se estima un mejor comportamiento o características del combustible y dado que, según los estudios actuales, el butanol ya es posible obtenerlo de forma renovable, se ha seleccionado como alcoholes a ensayar en esta tesis el butanol y, dada su proximidad de características, el pentanol. Por todo ello, se ha decidido realizar las mezclas alcohol/gasóleo con pentanol y butanol en porcentajes del 10, 15, 20, 25 y 30%.

Tabla 13 Propiedades del gasóleo (EN-590) y algunos alcoholes

	CxHy	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
PM (g/mol)	190-220 [31]	32,04	46,07	60,10	74,12	88,15	102,18	116,2	130,23	144,26	158,28
O ₂ (% en masa)	0	49,93	34,73	26,62	21,59	18,15	15,66	13,77	12,29	11,09	10,11
Punto ebullición (°C)	210-235 [86]	65 [47]	79 [47]	97 [47]	117 [47]	138 [47]	157 [47]	176 [152]	194 [47]	212 [152]	229 [169]
Punto fusión (°C)	-1 a 3 [31]	-98 [47]	-117 [47]	-127 [47]	-90 [47]	-79 [47]	-45 [47]	-35 [152]	-16 [47]	-3 [152]	7 [169]
Punto inflamación (°C)	65-88 [31]	12 [47]	13 [47]	15 [47]	29 [47]	43 [47]	63 [47]	71 [152]	81 [47]	---	108 [169]
Temp. autoignición (°C)	254 [86]	464 [47]	363 [47]	371 [47]	345 [47]	320 [47]	290 [47]	292 [152]	253 [47]	280 [152]	288 [169]
PCI (MJ/l)	35,70 [86]	15,89 [212]	21,18 [212]	23,97 [212]	25,92 [212]	26,20 [212]	31,7 ¹ [186]	30,36 [213]	33,7 ¹ [186]	---	32,42 [175]
CLV (kJ/l)	313,88 [86]	920 [212]	725 [212]	585 [212]	474 [212]	527 ²	486 [151]	472 ²	459 [175]	439 ²	429 [175]
NC	45-50 [114]	2 [99]	11 [99]	12 [99]	17 [99]	20 [99]	23 [214]	---	39 [186]	---	50 [186]
ρ a 15 °C (kg/m ³)	837 [86]	791,3 [42]	789,4 [42]	803,7 [42]	809,7 [42]	814,8 [42]	821,8 ³ [151]	822,0 ⁴ [213]	823 [154]	824 ⁵ [168]	833,2 ⁴ [175]
ν a 40 °C (cST)	2,78-4,5 [82]	0,58 [42]	1,13 [42]	1,74 [42]	2,22 [42]	2,89 [42]	2,9 [186]	---	4,4 [186]	9,85 ⁶ [168]	6,5 [186]

1 No se indica si el poder calorífico es superior o inferior

2 Calor latente de vaporización estimado con la entalpía de formación a 25°C (CRC Handbook of Chemistry and Physics), el peso molecular y la densidad detallada en la tabla

3 Densidad evaluada a 20 °C

4 No se especifica a que temperatura se ha evaluado la densidad

5 Densidad evaluada a 25 °C

6 Viscosidad evaluada a 25 °C

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Caracterización de las mezclas alcohol/gasóleo

Para facilitar la comprensión del comportamiento de las mezclas ensayadas se han caracterizado evaluando las siguientes propiedades:

- Densidad
- Viscosidad
- Punto de inflamación
- Poder calorífico
- Contenido en oxígeno
- Punto de obstrucción del filtro en frío

5.1.1 Densidad

La densidad, en kg/m^3 , se ha evaluado mediante densímetros marca Proton. Considerando las densidades de los líquidos puros, es decir, del butanol, del pentanol y del gasóleo sin mezclar, se ha seleccionado el densímetro de rango adecuado, en este caso la numeración 50.

Para medir la densidad se ha tomado como referencia la norma *UNE-EN ISO 3675:1999* *Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos. Determinación de la densidad en*

laboratorio. Método del aerómetro (ISO 3675:1998). El procedimiento de medida ha consistido en realizar la mezcla, homogeneizarla, verterla en una probeta, introducir el densímetro, atemperar el conjunto a 15 °C y tomar la lectura a partir del nivel de flotación (una vez que se ha estabilizado el densímetro).

5.1.2 Viscosidad

La viscosidad se ha evaluado a través de viscosímetros de vidrio calibrados de tipo capilar marca Proton. La viscosidad se expresa en el Sistema Internacional en m^2/s pero la unidad más empleada es el centistoke, cSt; un cSt equivale a $10^{-6} m^2/s$, es decir, a $1 mm^2/s$.

En función de las viscosidades de los líquidos puros, es decir, del butanol, del pentanol y del gasóleo sin mezclar, se ha seleccionado el viscosímetro calibrado de rango adecuado.

Para medir la viscosidad cinemática se ha tomado como referencia la norma *UNE-EN ISO 3104:1996 Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica (ISO 3104:1994)*. El principio del viscosímetro se basa en la medición del tiempo en que un volumen determinado de líquido fluye por gravedad por el capilar calibrado con una columna reproducible y a una temperatura conocida y perfectamente controlada [215]. Al fluir por gravedad con una columna hidrostática dada, la presión de un líquido en el fondo es proporcional a su densidad; para un viscosímetro concreto, el tiempo en que fluye un volumen determinado de líquido es directamente proporcional a su viscosidad cinemática [215]. La viscosidad cinemática se obtiene mediante el producto del tiempo de fluencia medido y la constante de calibración del viscosímetro.

El procedimiento de medida ha consistido en realizar la mezcla, homogeneizarla, introducirla en el viscosímetro, atemperar el conjunto a 40 °C y medir el tiempo de fluencia

de un volumen determinado. La medida se ha efectuado tres veces y se ha tomado como valor de la viscosidad cinemática la media de las tres mediciones.

5.1.3 Punto de inflamación

Para medir el punto de inflamación se ha tomado como referencia la norma *UNE-EN ISO 2719:2003 Determinación del punto de inflamación. Método Pensky-Martens en vaso cerrado (ISO 2719:2002)*. El punto de inflamación se ha evaluado a través de un instrumento Pensky-Martens marca Stanhope-Seta, el resultado se expresa en °C.

El principio del método consiste [200] en colocar una porción de la muestra en el vaso del aparato Pensky-Martens y calentarla hasta obtener un incremento de temperatura constante con agitación continua. A través de un orificio de la tapadera del vaso se dirige una fuente de ignición a intervalos regulares de temperatura parando simultáneamente la agitación. La temperatura más baja a la que la aplicación de la fuente de encendido causa la ignición del vapor de la porción a ensayar de la muestra y la propagación de la llama sobre la superficie del líquido se toma como el punto de inflamación a la presión barométrica ambiente. Esta temperatura se corrige a una presión atmosférica estándar usando la ecuación (1).

$$T_{pl} = T_m + 0.25 \cdot (101.3 - p) \quad \text{Ec. (1)}$$

donde:

T_{pl} : punto de inflamación corregido, °C

T_m : punto de inflamación medido en las condiciones de presión ambiente, °C

p : presión ambiente, kPa

5.1.4 Poder calorífico inferior

El poder calorífico es múltiple, ya que la cantidad de calor desprendida no es exactamente la misma si la combustión se realiza a presión constante (poder calorífico a presión constante),

a volumen constante (poder calorífico a volumen constante) o según otro proceso cualquiera. En el caso de los combustibles usuales la diferencia de los valores es mínima, por lo que su distinción no tiene mucha importancia [193]; por lo tanto, aunque el proceso de combustión en un motor diésel se puede considerar a presión constante, se empleará para los cálculos el valor del poder calorífico obtenido en el calorímetro (poder calorífico a volumen constante).

El poder calorífico se evalúa mediante un calorímetro, concretamente se ha empleado un instrumento IKA C-200 que mide el poder calorífico superior, facilitando la medición en J/g. Este calorímetro realiza los cálculos según *American Society for Testing and Materials D240 Método estándar para evaluar el calor de combustión de los combustibles de hidrocarburos líquidos mediante bomba calorimétrica*.

El modo de operación del calorímetro consiste en introducir la muestra en un recipiente cerrado, con una presión de oxígeno de 30 bar, en un baño de agua a temperatura conocida. Tras provocar la combustión se mide el incremento de temperatura del baño de agua y conocidas las características térmicas del equipo (capacidad térmica del calorímetro, corrección para la energía térmica que procede de la fibra de algodón, etc.) se determina el poder calorífico.

A partir del poder calorífico superior facilitado por el calorímetro, se ha determinado el valor del poder calorífico inferior mediante la ecuación (2), considerando que por cada kg de hidrógeno en el combustible se producen 9 de agua.

$$PCI = PCS - C(W + 9H) \quad \text{Ec. (2)}$$

donde:

PCI : poder calorífico inferior, J/g

PCS : poder calorífico superior evaluado con el calorímetro, J/g

C : Calor latente de vaporización del agua a 25 °C (2441 J/g). Se ha empleado el calor latente a esta temperatura porque el calorímetro asume que los productos de la combustión están a 25 °C

W : fracción másica de humedad del combustible

H : fracción másica de hidrógeno del combustible

5.1.5 Contenido de oxígeno

El contenido en oxígeno de las mezclas se ha evaluado en masa (%), considerando el porcentaje en volumen de gasóleo y butanol empleado.

5.1.6 Punto de obstrucción del filtro en frío

Para medir el punto de obstrucción del filtro en frío se ha tomado como referencia la norma *UNE-EN 116:1998 Gasóleos de automoción y de calefacción. Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío*. Se ha empleado un equipo de medición de punto de obstrucción del filtro en frío marca ISL FPP5G, la temperatura es facilitada en °C.

El principio de medición consiste en enfriar la muestra y aspirarla en una pipeta, con vacío controlado, a través de un filtro normalizado de malla metálica. El método se repite a intervalos de 1 °C por debajo de la temperatura inicial, mientras se continúa enfriando el combustible. Se prosigue el ensayo hasta que la cantidad de cristales de parafina formados sea suficiente para detener o disminuir de 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 [195]. Como punto de obstrucción de filtro en frío se anota la temperatura observada al empezar el último filtrado.

5.2 Análisis exergético

Un análisis exergético permite evaluar el máximo trabajo teórico que puede obtenerse de un sistema al interactuar con un ambiente de referencia hasta alcanzar el equilibrio térmico, mecánico y químico. La exergía respecto a determinado ambiente puede entenderse compuesta por la suma de:

- exergía termomecánica, a^t , consecuencia del equilibrio térmico y mecánico.
- la exergía química, a^q , consecuencia del equilibrio químico.

La exergía termomecánica es el máximo trabajo teórico extraíble de un sistema cuando evoluciona hacia el equilibrio mecánico y térmico con el ambiente. La exergía química es el máximo trabajo teórico extraíble en una célula de combustible de una sustancia que reacciona completamente con los componentes del ambiente para producir los componentes del ambiente; todos los componentes ambientales entran y salen con sus condiciones en el ambiente [216].

Para aplicaciones de motores las condiciones de presión y temperatura del ambiente de referencia son, usualmente, definidas como $T_0=25\text{ °C}$ y $p_0=1\text{ atm}$ y, la composición molar del ambiente, como 20, 35 % O_2 , 75,67 % N_2 , 0,03 % CO_2 , 3,03 % H_2O y 0,92 % de otras sustancias [217]. En la Figura 18 se muestra un esquema del motor con los flujos másicos de entrada y salida:

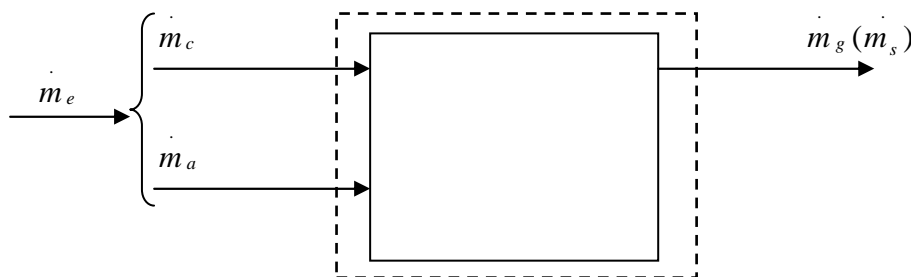


Figura 18 Esquema flujos del motor

donde:

\dot{m}_e : flujo de masa entrante, kg/s; compuesto por el flujo del combustible, \dot{m}_c , más

el flujo de aire, \dot{m}_a

\dot{m}_g (\dot{m}_s) : flujo de los gases de escape, kg/s

5.2.1 Exergía termodinámica

Aplicando un balance de exergía al volumen de control (contorno punteado de la Figura 18) se obtiene la ecuación (3) [216].

$$\frac{dA_{vc}}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W}_{vc} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt}\right) + \sum_e \dot{m}_e a_{fe} - \sum_s \dot{m}_s a_{fs} - \dot{A}_d \quad \text{Ec. (3)}$$

donde:

$\frac{dA_{vc}}{dt}$: variación por unidad de tiempo de la exergía acumulada en el volumen de control, kJ/s

\dot{Q}_j : velocidad de transferencia de calor a través de la superficie j de la frontera donde la temperatura instantánea es T_j , kJ/s

$\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j$: exergía asociada a \dot{Q}_j , kJ/s

\dot{W}_{vc} : velocidad de intercambio de energía por trabajo excluyendo al trabajo de flujo, siendo la transferencia de exergía asociada $\left(\dot{W}_{vc} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt}\right)$, kJ/s

a_{fe} y a_{fs} : exergías de flujo en la entrada y en la salida, respectivamente, kJ/kg

$\dot{m}_e a_{fe}$: transferencia de exergía por unidad de tiempo que acompaña al flujo de masa y al trabajo de flujo en la entrada, kJ/s

$\dot{m}_s a_{fs}$: transferencia de exergía por unidad de tiempo que acompaña al flujo de masa y al trabajo de flujo en la salida, kJ/s

\dot{A}_d : destrucción de exergía por unidad de tiempo a causa de las irreversibilidades internas del volumen de control, kJ/s. Se entiende que un proceso es irreversible si, una vez dicho proceso ha tenido lugar, resulta imposible devolver al sistema y a todas partes del entorno a sus respectivos estados iniciales.

En un volumen de control la hipótesis de estado estacionario implica que ni la exergía ni el volumen de control varían con el tiempo. Por tanto, se obtiene la ecuación (4):

$$\frac{dA_{vc}}{dt} = \frac{dV_{vc}}{dt} = 0 \quad \text{Ec. (4)}$$

Por lo tanto, la expresión (3) puede formularse como la siguiente ecuación (5):

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e a_{fe} - \sum_s \dot{m}_s a_{fs} - \dot{A}_d \quad \text{Ec. (5)}$$

En estado estacionario, la transferencia de exergía por unidad de tiempo que acompaña a la potencia \dot{W}_{vc} es la propia potencia.

Dado que la exergía no puede ser negativa, la expresión anterior establece que la velocidad con la que debe transferirse la exergía hacia el volumen de control es mayor que cuando se transfiere desde dicho volumen, siendo la diferencia igual a la velocidad con que se destruye la exergía dentro del volumen de control debido a las irreversibilidades.

La masa de entrada está determinada por la cantidad de combustible y aire introducido en el pistón y la de salida por la de los gases de escape:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_c + \dot{m}_a \quad \dot{m}_s = \dot{m}_g$$

Por tanto, la expresión anterior (5), considerando la exergía química del combustible que será evaluada en el apartado siguiente, puede formularse como la siguiente ecuación (6):

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_a a_{fa} + \dot{m}_c a_{fc} + \dot{m}_c a_c^q - \dot{m}_g a_{fg} - \dot{A}_d \quad \text{Ec. (6)}$$

La exergía puede calcularse mediante la siguiente ecuación (7):

$$a_f = (h_1 - h_0) - T_0 (s_1 - s_0) + \frac{C^2}{2} + g(z) \quad \text{Ec. (7)}$$

h_0 y s_0 : entalpía y entropía en el estado de referencia, kJ/kg

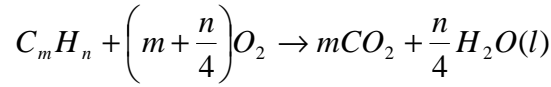
Para evaluar la exergía, como ya se ha comentado, el ambiente se considera a 25 °C y 1 atmósfera. Sin embargo, las condiciones ambientales en las que se desarrollaron los ensayos fueron a la presión de 1 atmósfera aproximadamente pero a una temperatura superior. En el día más desfavorable, entendido como aquél cuya temperatura media registrada es la más alejada de los 25 °C, la temperatura media fue de 36,65 °C. Si se calcula la variación de exergía entre el estado de referencia, 25 °C y 1 atm, y el día de ensayos más desfavorable, 40 °C (redondeando los 36,65 para facilitar el cálculo mediante tablas) y 1 atm, se obtiene una diferencia de exergía de 0,44 kJ/kg. Por tanto, al ser despreciable, no se considerará la exergía termodinámica del aire y el combustible de entrada, resultando la siguiente ecuación (8):

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_c a_c^q - \dot{m}_g a_{fg} - \dot{A}_d \quad \text{Ec. (8)}$$

5.2.2 Exergía química

La exergía química de una sustancia no presente en el ambiente de referencia (como puede ser el combustible, los productos de la combustión, etc.) puede calcularse considerando una reacción idealizada de la sustancia con otras, cuyas exergías químicas sean conocidas [216].

Para el caso genérico de un combustible, $C_m H_n$, a temperatura T_0 y p_0 la reacción de combustión es:



La exergía química del combustible viene dada por la siguiente ecuación (9) [216]:

$$a_c^q = PCS(T_0, p_0) - T_0 \left[s_c + \left(m + \frac{n}{4}\right) s_{O_2} - m s_{CO_2} - \frac{n}{2} s_{H_2O(l)} \right] (T_0, p_0) + ma_{CO_2}^q + \left(\frac{n}{2}\right) ma_{H_2O(l)}^q - \left(m + \frac{n}{4}\right) a_{O_2}^q \quad \text{Ec. 9}$$

Como puede observarse, la exergía química del hidrocarburo $C_m H_n$ puede calcularse conociendo las exergías químicas del oxígeno, dióxido de carbono, agua y la entalpía y entropía tanto del oxígeno como de los productos de la combustión. Estos datos pueden encontrarse en la bibliografía sin dificultad pero, además, también es necesario conocer la entalpía y entropía del combustible, h_c y s_c respectivamente, del combustible puro $C_m H_n$. Sin embargo, en la presente tesis el combustible no es una sustancia pura sino una mezcla de gasóleo, butanol y pentanol. Aunque en principio podría emplearse la misma metodología, la entropía absoluta no se puede medir. Por ello, es necesario emplear métodos aproximados. Para combustibles líquidos pueden emplearse las ecuaciones (10) y (11). Para un combustible tipo $C_m H_n$ [217]:

$$a_c^q = PCI \left(1.04224 + 0.11925 \frac{n}{m} - \frac{0.042}{m} \right) \quad \text{Ec. (10)}$$

Para un combustible tipo $C_m H_n O_p S_q$ [218] (fórmula referenciada en [219]):

$$a_c^q = PCI \left[1.0401 + 0.01728 \frac{n}{m} + 0.0432 \frac{p}{m} + 0.2196 \frac{q}{m} \left(1 - 2.0628 \frac{n}{m} \right) \right] \quad \text{Ec. (11)}$$

Se empleará la ecuación (10) para el gasóleo puro y la ecuación (11) expresión para evaluar la exergía química de las mezclas de gasóleo y butanol.

5.2.3 Eficiencia exergética

Analizando la expresión (2), se concluye que la velocidad a la que entra la exergía es igual a la de salida más la destrucción de la exergía por las irreversibilidades; la exergía de salida es la asociada a los gases de combustión, al intercambio térmico con el ambiente y al trabajo efectuado por el motor. Si se considera, como es el caso, que el calor transferido y los productos de combustión son pérdidas, al no ser aprovechadas. Se puede establecer la siguiente ecuación (12) como eficiencia exergética:

$$\varepsilon = \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}_c a_c^q} \quad \text{Ec. (12)}$$

Por tanto, el cálculo del balance exergético se hará evaluando la eficiencia exergética del gasóleo y las mezclas.

5.3 Laboratorio de ensayos

En esta tesis se han empleado dos bancos de ensayo:

- El primero de ellos para determinar las curvas características del motor: la curva de potencia (par) y consumo específico
- El segundo para evaluar las emisiones de la combustión

A continuación se van a comentar los distintos equipos que componen cada banco de ensayo, el procedimiento realizado, las mezclas estudiadas así como los parámetros evaluados.

5.3.1 Ensayos para evaluar las prestaciones. Curvas características

Este banco de ensayo estaba compuesto por un motor diésel agrícola, una reductora, un freno dinamométrico y un medidor de consumo.

5.3.1.1 Descripción del banco de ensayo

En los ensayos se ha utilizado un motor diésel agrícola, marca Perkins modelo AD 3-152.

Las características más destacables del mismo son [220]:

- Ciclo de 4 tiempos.
- 3 cilindros en línea en vertical.
- Refrigeración por agua y lubricación por aceite.
- Sistema de inyección directa.
- Diámetro del pistón: 91,44 mm, carrera: 127 mm, cilindrada: 2500 cm³.
- Relación de compresión: 18,5:1.
- Potencia máxima: 34 kW a 2250 rpm.
- Máximo par motor: 16,6 kgm a 1300 rpm.
- Mínima velocidad angular del eje motor: 600 rpm.
- Grados de avance del motor o distancia sobre pistón: 24 °, 6,86 mm.

Para acoplar el freno dinamométrico al motor, se ha utilizado una reductora que permita que ambos giren a la misma velocidad angular. La relación de reducción ha sido de 1:4 (una revolución del freno corresponde a 4 del motor).

Para determinar el par del motor se ha utilizado un freno dinamométrico portátil, marca Froment NJF (modelo XT 200) acoplado a la toma de fuerza del motor. La potencia que puede disipar es de 136 kW. El error del freno dinamométrico es de $\pm 0,7 \%$ y en ± 1 rpm en la medida de potencia y velocidad de giro del motor, respectivamente. Las características más destacables del mismo son:

- Eje de salida de 540 rpm y de 1000 rpm.

- Ventilador de refrigeración.
- Unidad de control manual con indicador de revoluciones y de potencia (CV/kW).
- Control de carga grueso y control de carga fino.
- Junta doble cardan telescópica

La toma de fuerza del motor se ha conectado al eje de entrada del freno a través de una junta Cardan doble telescópica, para ello ambos ejes deben estar paralelos. El alternador del dinamómetro dispone de dos entradas, siendo sus velocidades nominales de 540 (que ha sido la seleccionada) o 1.000 rpm. En el display del mando manual se refleja en cada instante la velocidad y la energía disipada por el banco. Se pueden aplicar las cargas resistivas mediante un mando manual que tiene dos potenciómetros, uno para regulación gruesa y otro para fina. Para evaluar el volumen se ha utilizado un medidor de consumo marca Froment, modelo Fuel Flow Monitor 502 FM.

El contador es de tipo volumétrico y se basa en la determinación del tiempo empleado en consumir un volumen conocido de combustible. Este medidor facilita una lectura directa del flujo de combustible en l/h (consumo horario) o en g/kWh (consumo específico) mediante un display de tres dígitos. Las características más destacables de este equipo son:

- Rango: de 1 a 50 l/h; rango de operación: entre 0 °C y 60 °C.
- Precisión: dentro del 1% de la capacidad máxima ± 1 dígito.

El cálculo del consumo específico, definido como la cantidad de combustible consumida en gramos para desarrollar 1 kWh de trabajo al freno, se realizó considerando la densidad de cada mezcla y con la lectura del consumo horario que proporcionaba el medidor de consumo. No se empleó la medida directa proporcionada por el equipo puesto que, por defecto, el equipo utiliza para el cálculo del consumo específico la densidad del gasóleo.

Para la instalación de los distintos instrumentos se utilizó un banco de ensayo de motores con una ventilación adecuada para asegurar la disipación de la energía térmica producida durante el funcionamiento del freno y del motor en los ensayos.

En la Figura 19 se muestra la disposición de los distintos elementos. El motor estaba instalado en una bancada y conectado mediante la reductora al freno. El freno estaba dispuesto de tal forma que su eje de entrada y la toma de fuerza del motor estuvieran dentro del rango de ángulos de funcionamiento permitidos, conectados mediante una junta Cardan doble. Por su parte, el medidor de consumo estaba colocado entre el depósito de combustible y la bomba de alimentación.

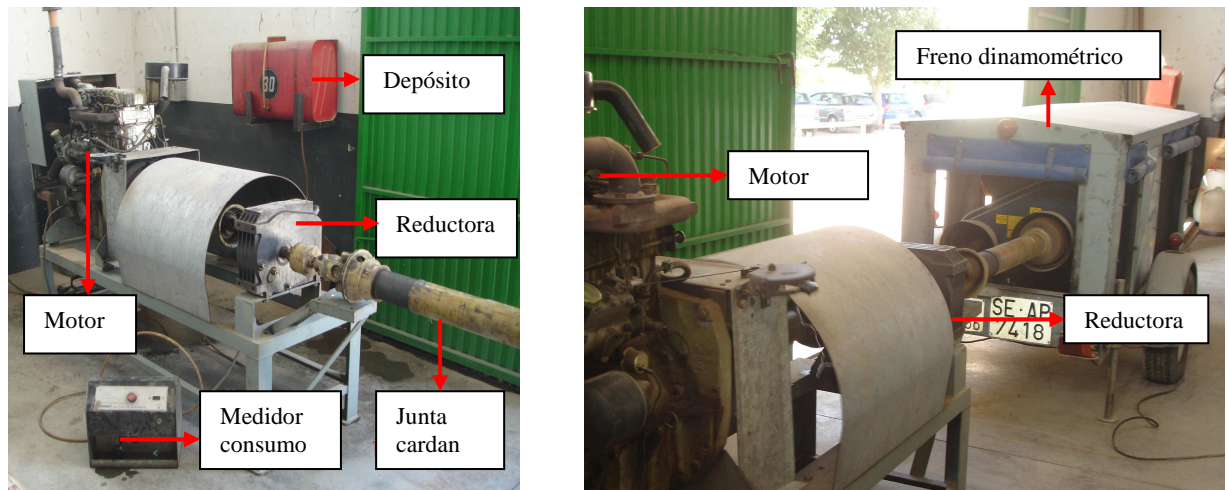


Figura 19 Vista del banco de ensayos

5.3.1.2 Descripción del ensayo al freno

Antes de realizar los ensayos se comprobó que todo el instrumental estuviera en perfectas condiciones –refrigerante, aceite, calibración...– para obtener unos resultados lo más fiables posibles. En la Tabla 14 se muestran las mezclas utilizadas para los ensayos.

Para caracterizar el motor se realizó un ensayo inicial utilizando como combustible gasóleo 100%. Después se realizaron los ensayos con las distintas mezclas de butanol y pentanol.

Para verificar que las prestaciones del motor no habían variado se realizó un nuevo ensayo con gasóleo al cambiar de alcohol y al finalizar todos los ensayos.

Tabla 14 Mezclas ensayadas

Número ensayo	Nomenclatura mezcla	Combustible	Gasóleo % volumen	Alcohol % volumen
1	D100	Gasóleo	100	0
2	B10	Gasóleo y 1-butanol	90	10
3	B15		85	15
4	B20		80	20
5	B25		75	25
6	B30		70	30
7	D100	Gasóleo	100	0
8	P10	Gasóleo y 1-pentanol	90	10
9	P15		85	15
10	P20		80	20
11	P25		75	25
12	D100	Gasóleo	100	0

El ensayo al freno del motor consistió, en primer lugar, en fijar el acelerador a una velocidad del motor libre de carga. Posteriormente, se fue incrementando la carga poco a poco con el mando manual del freno dinamométrico y, una vez estabilizado el funcionamiento del motor en cada estado de carga, se tomó la lectura tanto de las revoluciones por minuto como de la potencia.

Al incrementar la carga en el motor diésel atmosférico el regulador de la bomba inyectora del motor responde a la subida de carga aumentando el consumo para mantener casi constante la velocidad de giro. Sin embargo, alcanzada cierta potencia (potencia máxima para cada alimentación), el motor no es capaz de mantener la velocidad de giro del motor, a

pesar de aumentar el consumo, y la potencia disminuye. El incremento de carga se efectuó para cada alimentación hasta alcanzar el límite de trabajo del freno.

En este ensayo se obtuvieron los datos de revoluciones por minuto del freno, potencia consumida por el freno y consumo horario. El ensayo se efectuó para todas las mezclas a:

- alimentación máxima (aproximadamente 2350 rpm)
- una alimentación parcial A (aproximadamente 2000 rpm)
- una alimentación parcial B (aproximadamente 1800 rpm).

A partir de este ensayo se obtuvieron las curvas características, es decir, las correspondientes a la potencia, al par motor y al consumo específico.

5.3.1.3 *Parámetros obtenidos en el ensayo*

- Potencia al freno

Una vez leída del mando de control del freno dinamométrico la potencia, se calculó la potencia al freno corregida a condiciones estándar mediante la ecuación (13)

$$N = N_l \cdot c_r \cdot c_{cs} \quad \text{Ec. (13)}$$

donde:

N_l : potencia al freno, kW

c_r : coeficiente de la reductora

c_{cs} : factor de corrección para expresar la potencia en condiciones estándar

La relación de la reductora se evaluó mediante un tacómetro. Se midió la velocidad del eje de entrada y del de salida, obteniéndose una relación 1:4, con lo que $c_r = 4$.

Para poder comparar los resultados de los ensayos efectuados en distintas condiciones, ya sea con distintos motores o no, los resultados deben corregirse y referenciarse a unas condiciones estándar, porque la variación de la presión y la temperatura atmosférica afectan a la densidad del aire y su composición y, en consecuencia, a las prestaciones de toda máquina térmica. Este problema es más acentuado en máquinas térmicas de desplazamiento volumétrico, como los motores de combustión interna alternativos [221]. Existen distintas normas internacionales y textos de referencia que proponen diferentes condiciones estándar y sus correspondientes factores de corrección. Se ha decidido emplear la ecuación (14) para evaluar el factor de corrección, este factor tiene en cuenta la variación de temperatura y presión (se ha despreciado la corrección por humedad por no ser significativa) [203]:

$$c_{cs} = \frac{p}{p_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \quad \text{Ec. (14)}$$

donde:

$$p_0 = 760 \text{ mm hg}$$

$$T_0 = 288,5 \text{ K}$$

p : presión a la que se efectuó la medida, mm hg

T : temperatura a la que se efectuó la medida, K

Para poder aplicar este factor de corrección durante los ensayos se midió la temperatura, mientras que la presión fue facilitada por el Centro Meteorológico del Aeropuerto de Córdoba.

- Superficie de la potencia al freno

Con objeto de tener un valor integral de la potencia desarrollada por el motor, se ha evaluado la superficie de la potencia al freno, A_N , integrando la curva de potencia respecto al eje de abscisas mediante la ecuación (15). De esta forma se ha podido realizar una comparación global de la potencia suministrada de cada combustible ensayado respecto al

gasóleo. Los límites de las revoluciones en el cálculo del área han venido determinados por el mayor rango común de revoluciones en los distintos ensayos.

$$A_N = \int_{n_i}^{n_f} N(n)dn \quad \text{Ec. (15)}$$

donde:

$N(n)$: función de la curva de potencia al freno corregida a condiciones estándar, kW

n_i : límite inferior de integración, rpm

n_f : límite superior de integración, rpm

- Par motor

Una vez conocida la potencia del motor, para obtener la curva del par se aplicó la ecuación (16):

$$M = \frac{N \cdot 60 \cdot 1000}{2 \cdot \pi \cdot n} \quad \text{Ec. (16)}$$

donde:

M : par motor, Nm

n : velocidad angular de giro del motor, rpm

N : potencia al freno corregida a condiciones estándar, kW

No se ha evaluado la superficie de integración del par motor ya que está interrelacionado con la potencia; por tanto, ambas áreas estarán afectadas de igual modo al emplear un combustible u otro.

- Consumo horario de combustible

El consumo horario, q_s , en l/h, se obtuvo directamente de la lectura del medidor de consumo.

- Consumo específico de combustible

El valor del consumo específico, una vez obtenido el dato horario de consumo de combustible, se calculó considerando la densidad de cada combustible mediante la ecuación (17):

$$BSFC = \frac{\rho_c \cdot q_s}{N} \quad \text{Ec. (17)}$$

donde:

$BSFC$: consumo específico, g/kWh

ρ_c : densidad del combustible del ensayo, g/l

q_s : consumo horario, l/h

N : potencia al freno corregida a condiciones estándar, kW

- Superficie del consumo específico

Con objeto de tener un valor integral del consumo específico del motor, se ha evaluado la superficie de consumo específico, A_{BSFC} , integrando la curva de consumo respecto al eje de abscisas mediante la ecuación (18). De esta forma se ha podido efectuar una comparación global del consumo específico de cada combustible ensayado respecto al gasóleo. Los límites de las revoluciones en el cálculo del área han venido determinados por el mayor rango común de revoluciones en los distintos ensayos.

$$A_{BSFC} = \int_{n_i}^{n_f} BSFC(n) dn \quad \text{Ec. (18)}$$

donde:

$BSCF$: función de la curva de consumo específico, g/kWh

n_i : límite inferior de integración, rpm

n_f : límite superior de integración, rpm

- Eficiencia térmica

El valor de la eficiencia térmica, una vez obtenido el valor del poder calorífico inferior del combustible, se calculó mediante la siguiente ecuación (19):

$$BTE = 3600 \frac{N}{PCI \cdot q_s \cdot \rho_c} \quad \text{Ec. (19)}$$

donde:

N : potencia al freno corregida a condiciones estándar, W

ρ_c : densidad del combustible del ensayo, g/l

q_s : consumo horario, l/h

PCI : poder calorífico inferior, J/g

- Superficie de la eficiencia térmica

Con objeto de tener un valor integral de la eficiencia térmica del motor, se ha obtenido la superficie de la eficiencia térmica, A_{E_t} , integrando la curva de eficiencia respecto al eje de abscisas mediante la ecuación (20). De esta forma se ha podido efectuar una comparación global de la eficiencia de cada combustible ensayado respecto al gasóleo. Los límites de las revoluciones en el cálculo del área han venido determinados por el mayor rango común de revoluciones en los distintos ensayos.

$$A_{E_t} = \int_{n_i}^{n_f} BTE(n) dn \quad \text{Ec. (20)}$$

donde:

$BTE(n)$: función de la curva de eficiencia térmica

n_i : límite inferior de integración, rpm

n_f : límite superior de integración, rpm

- Eficiencia exergética

El valor de la eficiencia exergética, una vez obtenido el valor de la exergía química a_c^q , se ha calculado mediante la siguiente ecuación (21):

$$E_{ex} = 3600 \frac{N}{C_h \cdot q_s \cdot a_c^q} \quad \text{Ec. (21)}$$

donde:

N : potencia al freno corregida a condiciones estándar, W

ρ_c : densidad del combustible del ensayo, g/l

q_s : consumo horario, l/h

a_c^q : exergía química del combustible, J/g

- Superficie de la eficiencia exergética

Con objeto de tener un valor integral de la eficiencia exergética, se ha obtenido la superficie de la exergía, A_{Eex} , integrando la curva de exergía respecto al eje de abscisas mediante la ecuación (22). De esta forma se ha podido efectuar una comparación global de la eficiencia de cada combustible ensayado respecto al gasóleo. Los límites de las revoluciones en el cálculo del área han venido determinados por el mayor rango común de revoluciones en los distintos ensayos.

$$A_{Eex} = \int_{n_i}^{n_f} E_{ex}(n) dn \quad \text{Ec. (22)}$$

donde:

$E_{ex}(n)$: función de la curva de eficiencia térmica

n_i : límite inferior de integración, rpm

n_f : límite superior de integración, rpm

5.3.2 Ensayos para evaluar las emisiones

De las mezclas enumeradas en la Tabla 14 se ha planificado ensayar las más representativas, las mezclas con porcentajes extremos y la mezcla intermedia; es decir, las mezclas B10, B20, B30, P10, P20 y P30.

5.3.2.1 Descripción del banco de ensayo

Este banco de ensayo estaba compuesto por: un motor turbodiésel, un freno dinamométrico, un equipo para medir los gases de combustión.

En los ensayos se ha utilizado un motor diésel de un turismo comercial. Las características más destacables del mismo son [222]:

- Ciclo de 4 tiempos.
- 4 cilindros en línea.
- Turboalimentado con intercooler
- Sistema de inyección directa VP44, bomba controlada electrónicamente. Presión de inyección al ralentí (750 rpm): 200 bar; presión de inyección a plena carga (4000 rpm): 1100 bar.
- Diámetro del pistón: 86,5 mm, carrera: 94 mm, cilindrada: 2200 cm³.
- Relación de compresión: 18:1.

- Potencia máxima: 85,22 kW a 4000 rpm.
- Máximo par motor: 237,43 Nm 2000 rpm.

La medición de las emisiones se ha realizado mediante el equipo Mexa-7100DEGR (Figura 20). Este equipo analiza de forma continua las emisiones de:

- Monóxido de carbono y dióxido de carbono, son medidos mediante un detector de infrarrojos no dispersivo. Analizador AIA-722: con repetitividad cero y span del 0,5% del fondo de escala y 0,5% de las lecturas, respectivamente; deriva del cero y span del 1% del fondo de escala.
- Óxidos de nitrógeno, evaluados con un detector de quimioluminiscencia. Analizador CLA-720A: con repetitividad cero y span del 0,5% del fondo de escala y 0,5% de las lecturas, respectivamente.
- Dióxido de azufre, son medidos mediante un detector de infrarrojos no dispersivo. Analizador AIA-721.

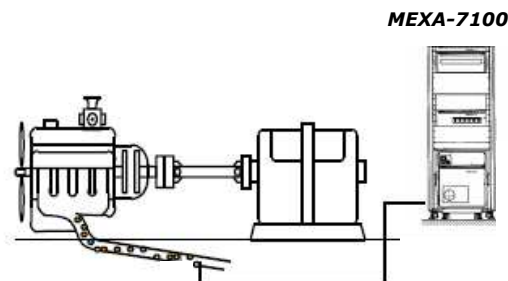


Figura 20 Esquema del montaje del analizador [223]

5.3.2.2 Metodologías de estudio de emisiones contaminantes

Los tipos ensayos para medir las emisiones reguladas son muy numerosos y dispares. El ensayo depende tanto de la clase de vehículo a inspeccionar (si es un vehículo pesado o ligero, si circula por carretera o no, etc.) como de qué país u organismo efectúe la homologación del vehículo. Barlow y otros [224] analizaron 256 tipos de ensayos de emisiones, en la Tabla 15 se muestra un esquema de los mismos:

Tabla 15 Ciclos de emisiones de gases [224]

Driving cycle group	Comments
EU legislative cycles	European test cycles used for type approval purposes – cars, HGVs & buses
US cycles	A variety of test cycles from the USA including their type approval cycles– cars, HGVs & buses
Japanese legislative cycles	Test cycles used for type approval purposes in Japan – cars
Legislative motorcycle cycles	Harmonised world-wide type approval test cycles for motorcycles
Warren Spring Laboratory (WSL) cycles	Car test cycles developed by TRL over the Stevenage and Hitchin routes, used by the former Warren Spring Laboratory for road tests
TRAMAQ UG214	Test cycles developed within the DfT TRAMAQ programme, project UG214 – cars, vans, HGVs & buses
Millbrook	Test cycles developed by Millbrook Proving Ground – HGVs & buses
OSCAR	Test cycles developed within the European 5 th Framework project: OSCAR – cars
ARTEMIS driving cycles	Test cycles developed within the European 5 th Framework project: ARTEMIS - cars
EMPA driving cycles	Swiss test cycles developed by EMPA for the UBA
Handbook driving cycles	The German/Austrian/Swiss (DACH) Handbook of emission factors. Swiss driving cycles extracted in this summary
MODEM-IM driving cycles	Short test cycles developed for inspection & maintenance purposes within the JCS project
INRETS driving cycles	Test cycles developed by INRETS from data logged around Lyon, France
INRETS short cycles (cold start)	Short versions of the INRETS driving cycles
MODEM driving cycles	Realistic driving cycle developed within MODEM project, based on data from 60 cars in normal use in 6 towns in the UK, France and Germany
ARTEMIS WP3141	Additional test cycles for cars derived within the ARTEMIS project, based on data collected in Naples
Modem-HyZem for passenger cars	Test cycles developed for evaluating hybrid vehicles
Driving cycles for passenger cars with a professional use	Test cycles developed by INRETS from data collected from cars used for business purposes
Driving cycles for light vans (1,3 to 1,7 tonnes)	Test cycles developed by INRETS for small vans
Driving cycles for 2.5 tonne vans	Test cycles developed by INRETS for medium vans
Driving cycles for 3.5 tonne vans	Test cycles developed by INRETS for large vans
MTC cycles	Test cycles developed by MTC for cars
TUG cycles	Test cycle developed by TUG, Graz, to evaluate the effects of gradient
TRRL cycles	Stylised test cycles developed by TRRL, based on logged data.
TRL M25	High speed car test cycle developed by TRL, based on data collected on the M25 motorway.
BP bus cycle	Bus test cycle developed by BP
TNO bus	Bus test cycle developed by TNO, The Netherlands
FHB motorcycle cycles	Motorcycle test cycles developed by Biel University of applied science, Switzerland

En Europa, la *Directiva 2007/46/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de septiembre de 2007 por la que se crea un marco para la homologación de los vehículos de motor y de los remolques, sistemas, componentes y unidades técnicas independientes destinados a dichos vehículos* establece un marco jurídico común para la homologación de los coches, furgonetas, camiones, autobuses y autocares. Las

homologaciones están sujetas a requisitos de la Unión Europea armonizados en virtud de las siguientes normas:

- Legislación por la que se definen los límites de emisión.
- Legislación derivada por la que se definen los procedimientos de ensayo, revisada de acuerdo con el procedimiento por el Comité técnico de Vehículos Motorizados, donde están representados todos los Estados Miembro.
- El Reglamento Euro 5 y 6 aprobado por el *Reglamento (CE) n° 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de junio de 2007, sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos*. Este Reglamento especifica los límites de emisión para todas las sustancias contaminantes tóxicas importantes, entre las que figuran los óxidos de nitrógeno.

En Europa el uso de un tipo de ciclo de emisiones u otro así como la normativa que es de aplicación depende del tipo de vehículo:

- vehículos ligeros y turismos: el Reglamento Euro 5 y 6 anteriormente especificado
- vehículos pesados: *Reglamento (CE) núm. 595/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de junio de 2009, relativo a la homologación de los vehículos de motor y los motores en lo concerniente a las emisiones de los vehículos pesados (Euro VI) y al acceso a la información sobre reparación y mantenimiento de vehículos y por el que se modifica el Reglamento (CE) núm. 715/2007 y la Directiva 2007/46/CE y se derogan las Directivas 80/1269/CEE, 2005/55/CE y 2005/78/CE.*
- tractores: *Directiva 2000/25/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de mayo de 2000, relativa a las medidas que deben adoptarse contra las emisiones de gases contaminantes y de partículas contaminantes procedentes de motores destinados a*

propulsar tractores agrícolas o forestales y por la que se modifica la Directiva 74/150/CEE del Consejo

- máquinas móviles no de carretera: *Directiva 97/68/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 1997 relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre medidas contra la emisión de gases y partículas contaminantes procedentes de los motores de combustión interna que se instalen en las máquinas móviles no de carretera*

En esta tesis se van a medir las emisiones del motor de un turismo. Por tanto, sería de aplicación el Nuevo Ciclo Europeo de Conducción, conocido como NEDC (por sus siglas en inglés), que se representa en la Figura 21. Este ciclo consiste en un ciclo urbano, compuesto por cuatro subciclos de conducción repetidos, y un ciclo de conducción extraurbano.

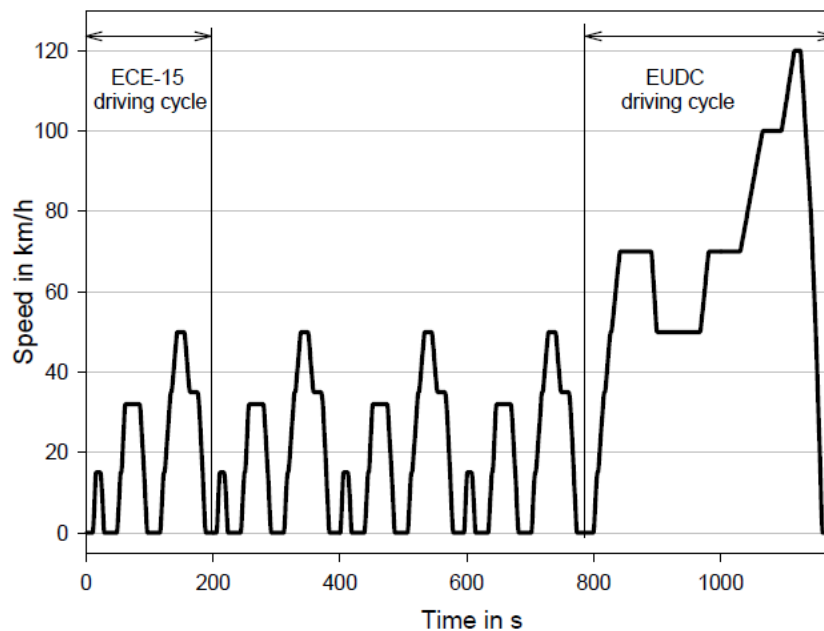


Figura 21 NEDC [225]

Cada ciclo urbano (también llamado ECE-15) tiene una duración de 195 s y el ciclo extraurbano (denominado también EUDC) tiene una duración de 400 s. El ciclo NEDC completo cubre una distancia de 11.007 m en 1180 s con una velocidad media de 34 km/h.

Para efectuar este tipo de ensayo se requiere un tipo de banco, el de rodillos, del que no está dotado el laboratorio en el que se han llevado a cabo las mediciones, por lo que no ha sido posible ejecutarlo. En los casos en los que las investigaciones no pueden desarrollar el NEDC es frecuente que los modos estacionarios que se ensayen se deduzcan del NEDC o que se escojan dentro del entorno de dicho NEDC. Así lo hicieron, por ejemplo, Heuser y otros [164] y Janssen y otros [174] como se puede observar en la Figura 22. Además, en esta figura se puede comprobar que los valores de par y régimen que representan el ciclo NEDC corresponden a valores de baja carga y velocidad:

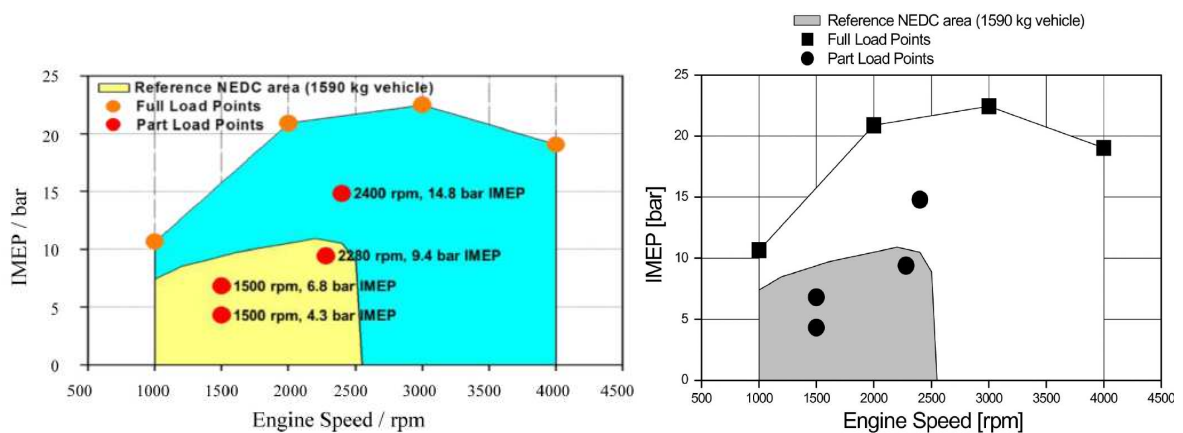


Figura 22 Ubicación del ciclo NEDC en la curva imep-rpm. Fuente: imagen izquierda [164], imagen derecha [174]

5.3.2.3 Ensayo de emisiones

Ante la situación de no poder reproducir el ensayo NEDC se ha preferido deducir los puntos a ensayar del NEDC. El motor en el que se han desarrollado los experimentos ha sido empleado en otros trabajos [222, 226]. García Contreras [226] deduce del NEDC los modos estacionarios; para ello, a través de un balance de fuerzas del vehículo en funcionamiento, obtiene el par y la velocidad del motor de 18 estados estacionarios a partir del ciclo de homologación (Figura 23)

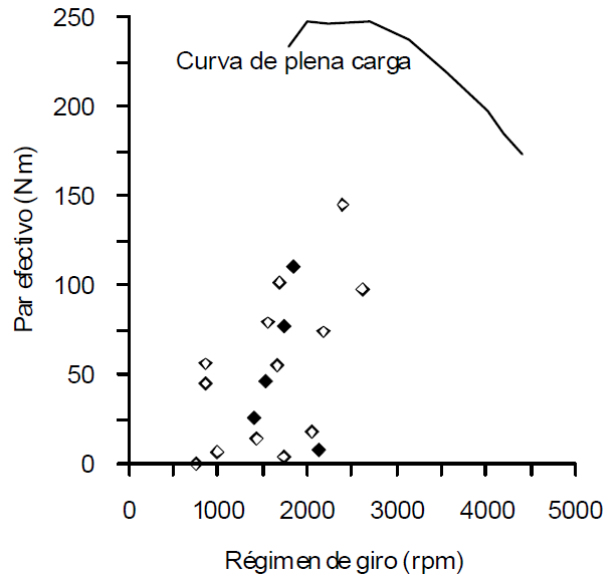


Figura 23 Modos estacionarios deducidos del NEDC [226]

En la Figura 23 se observa que el ciclo NEDC no se encuentra en las proximidades de la curva de plena carga sino, más bien, en la zona de baja y media carga; en concreto, en el área determinada por una velocidad del motor de 3000 rpm y una carga de 150 Nm. Además, la mayoría de los modos estacionarios (14 de los 18) se encuentran en la superficie encuadrada por un régimen de algo menos de 2500 rpm y una carga de 75-80 Nm. Por todo lo expuesto, y dado que el motor en el que van a evaluar las emisiones es el mismo que el empleado por García Contreras, se ha elegido como velocidad máxima a ensayar 2500 rpm, además se obtendrá un valor intermedio entre la velocidad al ralentí y esta velocidad máxima. De esta forma se obtiene:

- $V_{\text{máx}}$: velocidad máxima=2500 rpm
- V_r : velocidad al ralentí=900rpm
- V_i : velocidad intermedia= $(V_{\text{máx}}-V_r)2 + V_r=1700$ rpm

Considerando que la carga máxima correspondiente al NEDC es de unos 75-80 Nm, para cada una de estas velocidades ($V_{\text{máx}}$, V_i) se han aplicado tres cargas: 25 Nm, 55 Nm y 90 Nm. Por tanto, el ensayo consiste, para cada uno de los combustibles a ensayar, en evaluar las emisiones para cada una de las velocidades del motor (V_i y $V_{\text{máx}}$), cuando se aplica una

carga de 25Nm, 55Nm y 90Nm. En cada punto de medición se deja estabilizar el régimen cinco minutos. Posteriormente, se toman tres medidas en un periodo de sesenta segundos para obtener como valor de la emisión la media de las tres medidas.

5.3.2.4 Parámetros obtenidos en el ensayo

En el ensayo de emisión se medirán los siguientes parámetros:

- Monóxido de carbono, ppm
- Dióxido de carbono, %
- Óxidos de nitrógeno, ppm
- Dióxido de azufre, ppm

6 RESULTADOS

En el presente Capítulo se analizan los resultados de los ensayos comentados en el Capítulo 5 (publicados en las revistas (publicados en las revistas Energy and Fuels [42], Fuel [143], Applied Energy [118]). En primer lugar, se trata la caracterización de las mezclas; posteriormente se comentan los resultados de los ensayos al freno y, por último, se presentan las mediciones de las emisiones.

6.1 Propiedades de los combustibles

En la Tabla 16 se muestran los valores de los distintos parámetros obtenidos en los ensayos de caracterización de las mezclas. También se reflejan, en la última fila de esta tabla, los valores que se exigen al gasóleo para su comercialización en España, fijados en el anexo III del *Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburentes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo*. Como puede observarse, la viscosidad y la densidad de todas las mezclas están en el intervalo que habilita su comercialización según el Real Decreto 1088/2010.

En cuanto al punto de inflamación, según la normativa española, *Real Decreto 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias MIE APQ-1, MIE APQ-2, MIE APQ-3, MIE APQ-4, MIE APQ-5, MIE APQ-6 y MIE APQ-7*, se entiende como líquido inflamable el líquido con el punto de inflamación inferior a 55 °C [227]. Este valor no es un valor crítico

para la combustión sino para el almacenamiento y transporte. Sin embargo, aunque las mezclas de butanol y pentanol presentan unos valores del punto de inflamación levemente inferiores a 55 °C, las presiones de vapor que presenta el butanol permiten utilizar las infraestructuras existentes de almacenamiento y transporte [228, 229] y, por tanto, también el pentanol. Por otra parte, las mezclas ensayadas en esta tesis presentan valores del punto de inflamación más elevados que las mezclas de etanol con porcentajes similares [70], por lo que las mezclas de etanol requerirán, dado el caso, mayores medidas para garantizar una distribución segura.

Tabla 16 Propiedades de las mezclas ensayadas

	ρ (kg/m ³) EN ISO 3675	ν (cSt) EN ISO 3104	Punto de inflamación (°C) EN ISO 2719	POFF (°C) EN 116	PCS (MJ/kg) ASTM D 240	PCI (MJ/kg) ---	O ₂ (%) ---
D100	844	3,34	76,09	-5	45,84	43,06	0
B10	841	3,01	38,98	< 0	44,59	41,79	2,07
B15	839	2,93	37,98	< 0	44,11	41,30	3,12
B20	837	2,83	36,98	< 0	43,55	40,73	4,17
B25	835	2,69	36,98	< 0	43,17	40,34	5,22
B30	833	2,60	36,98	< 0	42,72	39,88	6,28
P10	842	3,05	51,09	-4	45,06	42,26	1,75
P15	840	3,01	50,09	-4	44,69	41,88	2,64
P20	838	2,97	49,09	-3	44,37	41,54	3,53
P25	836	2,95	49,09	-3	43,96	41,13	4,42
RD 1088/12 [230]	820-845	2-4,5	>55	-10 °C // 0 °C ¹	No contemplado		

1 -10 °C para invierno (desde el 1/10 al 31/3) y 0°C para verano (desde el 1/04 al 30/09)

En cuanto al punto de obstrucción del filtro en frío, el valor del gasóleo puro empleado no cumple con los valores exigidos en invierno. Este hecho condiciona el valor presentado por las mezclas ensayadas puesto que el punto de obstrucción del filtro en frío del butanol y

pentanol puros (-40 °C [118] y -51 °C [143], respectivamente) cumplen sobradamente el requisito establecido por la normativa.

6.2 Prestaciones del motor diésel. Curvas características

En esta sección se analizan los resultados obtenidos al evaluar:

- Potencia, superficie de la potencia y par motor.
- Consumo horario, consumo específico y superficie del consumo específico de combustible.
- Eficiencia térmica y exergética y las superficies de ambas eficiencias.

En este análisis se comparan las tendencias obtenidas en esta tesis con las presentadas en otros estudios.

6.2.1 Potencia y par motor

En este apartado se comentan las distintas curvas de potencia y par motor y, para tener una valoración de un comportamiento global, se ha evaluado el área de la curva de potencia respecto al eje de abscisas a máxima alimentación.

6.2.1.1 Potencia al freno

Una vez realizados los ensayos, con los datos de potencia corregidos y las revoluciones del motor, se han elaborado las curvas de potencia al freno a alimentación máxima y a las dos alimentaciones parciales.

En cuanto a la potencia máxima de las mezclas oxigenadas, la potencia medida presenta unos valores máximos muy parecidos a los del gasóleo puro, con una diferencia inferior al

5% tal y como se observa en la Figura 24. De los dos alcoholes, aunque presentan unos resultados parecidos, las mezclas con butanol tienen un mejor comportamiento.

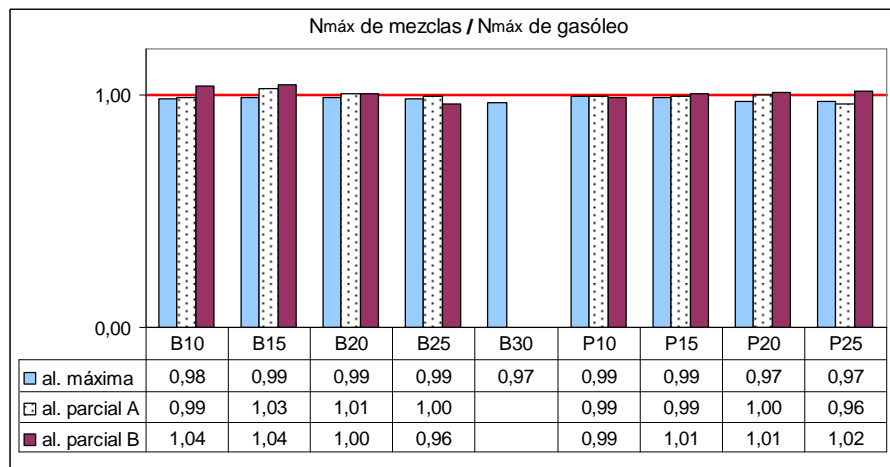
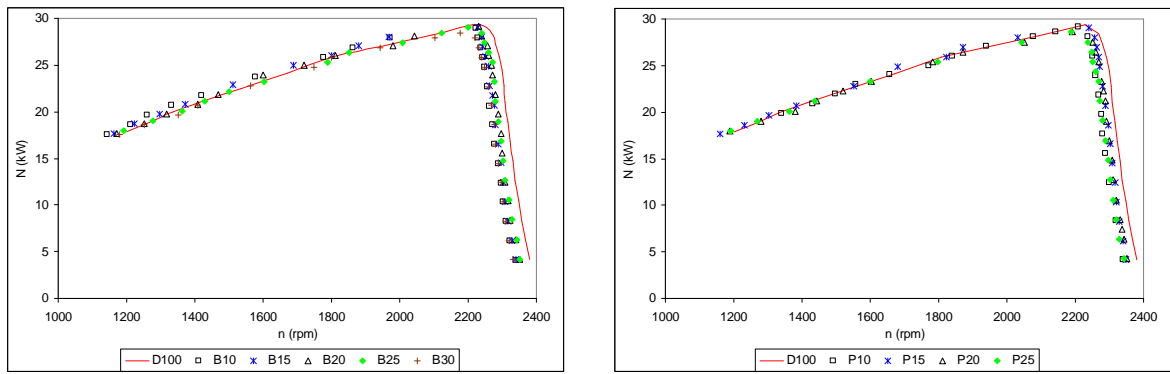


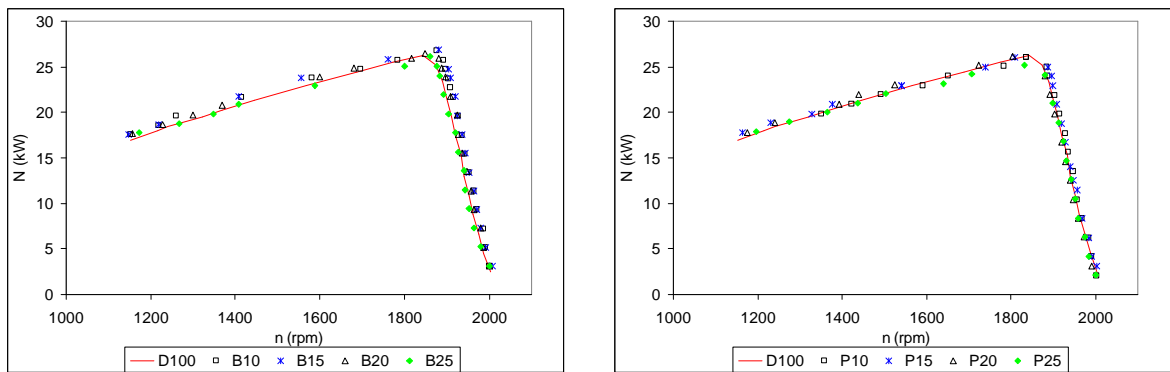
Figura 24 Relación entre la potencia máxima de las mezclas y la del gasóleo puro a distintas alimentaciones

En la Figura 25 se muestran las curvas de potencia de las mezclas ensayadas. Como se puede observar, la tendencia con las distintas alimentaciones es muy similar; conforme la mezcla se ha ido enriqueciendo en porcentaje de alcohol (butanol o pentanol), la curva de potencia se ha aproximado más a la presentada por el gasóleo hasta que, alcanzado cierto porcentaje en la mezcla, la potencia empeora. Analizando la alimentación máxima y en el caso de butanol, las mezclas B20 y B25 tuvieron mejor comportamiento; al aumentar la proporción de alcohol, la mezcla B30 muestra claramente un peor comportamiento que B20 y B25. En el caso del pentanol y a alimentación máxima, las mezclas con una curva de potencia más cercana a la del gasóleo puro han sido las P15 y P20; la P25 muestra un comportamiento más desfavorable que el evidenciado en las mezclas P15 y P20. Debido a esta pérdida de prestaciones en las mezclas con porcentajes más elevados, no se realizaron ensayos superiores al 30% en butanol y al 25% en pentanol.

a) Alimentación máxima



b) Alimentación parcial A



c) Alimentación parcial B

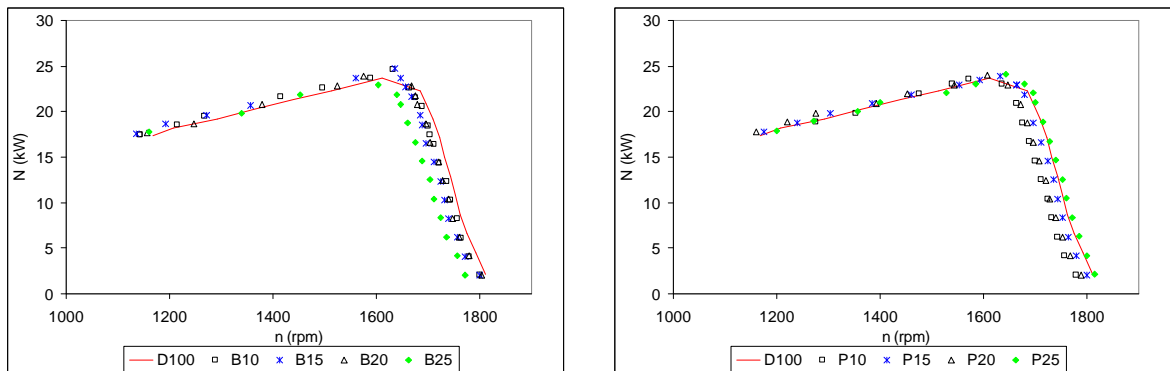


Figura 25 Curvas de potencia al freno de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones

Para estimar el comportamiento global de las mezclas de pentanol y butanol se ha calculado la superficie de la potencia a alimentación máxima integrando las curvas de potencia respecto al eje X (revoluciones por minuto). Como puede observarse en la Figura 26, la diferencia de las superficies no es significativa, tanto el butanol como el pentanol han presentado el mejor comportamiento para un 15% de alcohol.

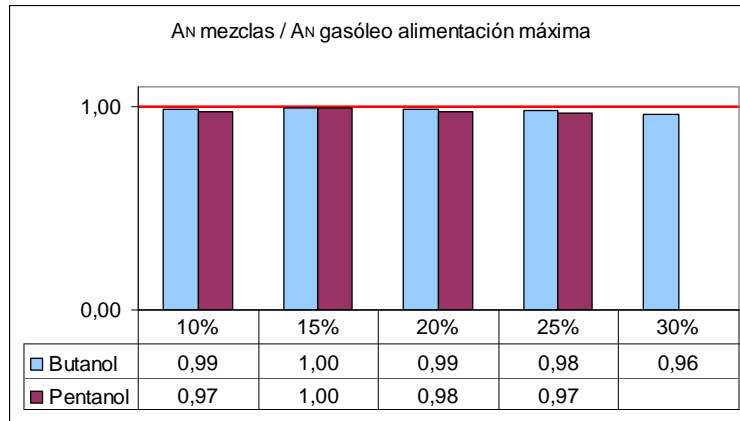


Figura 26 Relación entre el área de la potencia de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima

6.2.1.2 Par motor

En la Figura 28 se han representado las curvas de par motor de las mezclas de butanol y pentanol con gasóleo a distintas alimentaciones. Como puede observarse, la diferencia de par es despreciable, mostrando una tendencia similar en todas las mezclas. Las curvas de potencia, representadas en la Figura 25, están desplazadas ligeramente hacia la izquierda (especialmente la correspondiente a alimentación máxima y alimentación parcial B). Este hecho conlleva una caída en las revoluciones del motor y, por tanto, un leve incremento en el máximo par de las mezclas oxigenadas, tal y como se comprueba en la Figura 27.

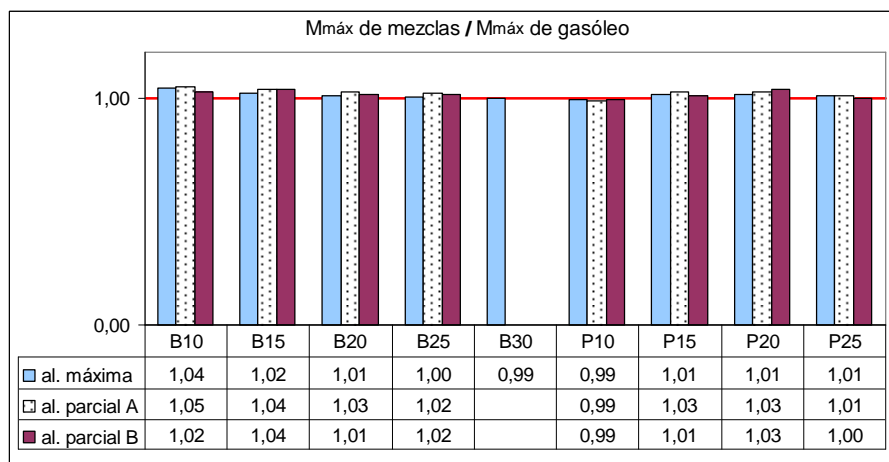
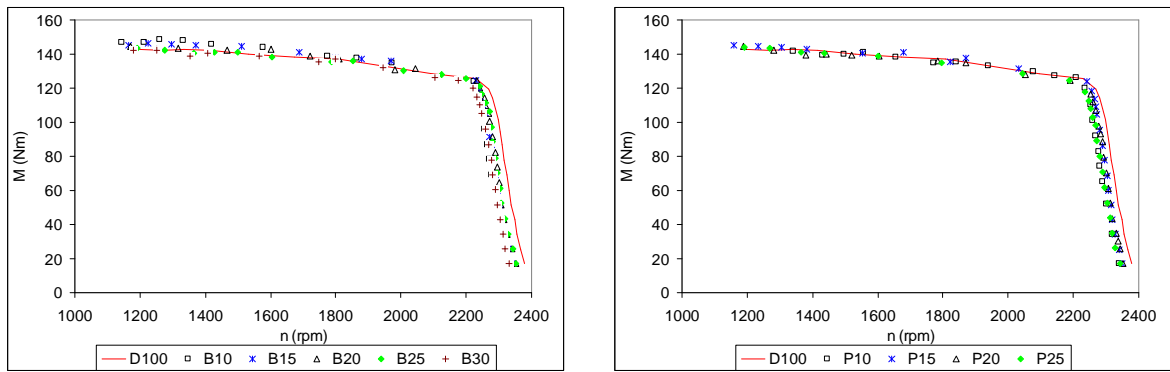
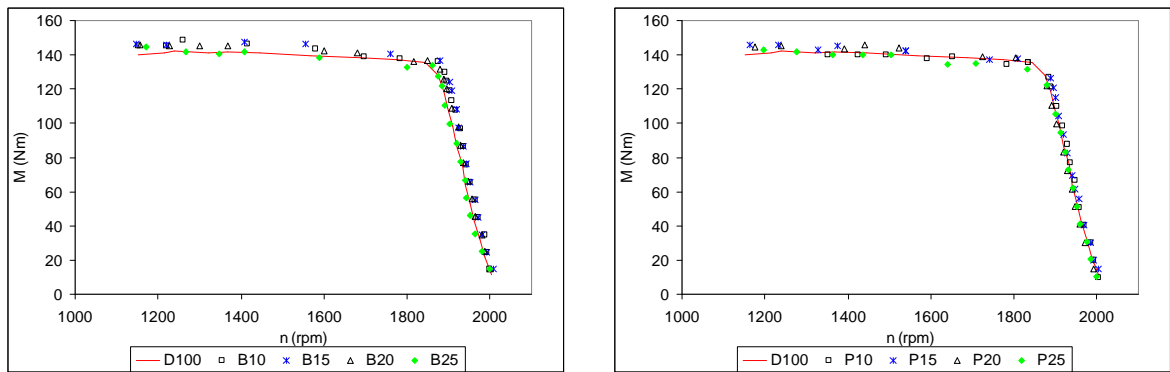


Figura 27 Relación entre el par máximo de las mezclas y el del gasóleo puro a distintas alimentaciones

a) Alimentación máxima



b) Alimentación parcial A



c) Alimentación parcial B

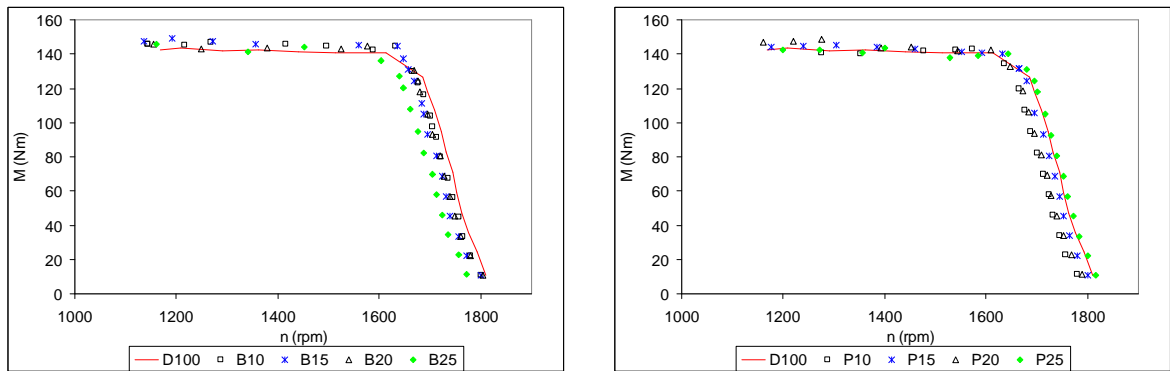


Figura 28 Curvas de par motor de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones

6.2.1.3 Análisis

En cuanto a la potencia máxima, las mezclas con alcohol presentan una respuesta similar a la del gasóleo puro; la pérdida de potencia máxima es inferior al 5%; los valores mínimos corresponden a la mezcla B30 y P25, es decir, a las mezclas ensayadas con mayor

concentración de alcohol. Aunque las mezclas oxigenadas presentan un menor poder calorífico respecto al gasóleo puro, hasta de un 7% en el caso de B30, esta desventaja puede ser compensada por el aporte de oxígeno del butanol, lo cual conlleva una combustión más completa. El menor número de cetano de los alcoholes implica un aumento del retraso de la ignición y, por tanto, una mejor mezcla aire-combustible al producirse un incremento en la fase de premezcla en la combustión. Sin embargo, una menor viscosidad en el combustible, como sucede tanto en las mezclas de butanol como las pentanol frente al gasóleo puro, puede conllevar una mayor fuga en los inyectores (debido a un desgaste excesivo de la bomba de inyección) reduciendo, por tanto, la cantidad de combustible suministrado a la combustión y, en última instancia, la potencia facilitada por el motor [114]. Una vez que se alcanza un porcentaje elevado en las mezclas, en un intervalo del 20-25% para el butanol y del 15-20% para el pentanol, la mejor combustión que implica el aporte de oxígeno no contrarresta, entre otros aspectos, su menor poder calorífico y su mayor calor latente de vaporización.

Por otra parte, como norma general, se han obtenido unos valores de potencia algo mayores para las velocidades intermedias que para la velocidad máxima; esto puede explicarse por el hecho de que, a igualdad de porcentaje de alcohol, el contenido de oxígeno de la mezcla adquiere menos importancia conforme se incrementan las revoluciones, dado que hay mayores turbulencias conforme aumenta el régimen del motor (mejorando la homogeneidad de la mezcla) y la presencia o no de oxígeno es menos determinante.

Otros estudios también han mostrado pérdidas de potencia cuando se han empleado mezclas con alcoholes. En cuanto al etanol, Ajav y otros [78] obtuvieron pérdidas similares a las aquí mostradas ensayando mezclas de hasta un 20% de etanol con gasóleo. Sin embargo, otros estudios han encontrado pérdidas superiores en la potencia del motor, entre un 7% y un 20%, cuando se han empleado mezclas de etanol en hasta un 15% con gasóleo [72, 231]. Efectivamente, Can y otros [72] estudiaron, a distintas presiones de inyección, el rendimiento de emulsiones de etanol en porcentajes del 10 y 15% y evidenciaron una

pérdida de potencia de hasta el 20%. También hay estudios en los que se mejora el rendimiento utilizando aditivos, por ejemplo los fabricados por la empresa Pure Energy Corporation (PEC) que facilitan la mezcla de los alcoholes con el gasóleo. Hansen y otros [231] emplearon un aditivo de PEC, en un 2,35%, con mezclas del 15% de etanol con gasóleo y obtuvieron una reducción de potencia entre un 7 y un 10%. Aunque el oxígeno presente en la molécula del butanol y pentanol está en menor porcentaje que en el etanol, unos valores de número de cetano, poder calorífico inferior, calor latente de evaporación y temperatura de autoignición más cercanos al gasóleo que los ofrecidos por el etanol, conllevan una mejor combustión y, por tanto, una potencia, al menos, similar a las ofrecidas por las mezclas de etanol con gasóleo.

En cuanto a ensayos efectuados con butanol, Karabektas y Hosoz Hosoz [232] obtuvieron una pérdida media de potencia al freno de 1,47% y de 6,04% con mezclas de 10% y 20% de isobutanol, respectivamente. Al-Hasan y Al-Momany [233] emplearon mezclas desde el 10% hasta el 40% de isobutanol con gasóleo, obtuvieron un descenso en la potencia al freno y los resultados mostraron un peor comportamiento con el incremento del alcohol.

En cuanto al par, se ha observado un mejor comportamiento que el mostrado por algunos ensayos efectuados con etanol. Can y otros [72] ensayando emulsiones de etanol/isopropanol (10% y 15%/1%) y gasóleo obtuvieron una disminución mínima del 12,5%. Kass y otros [234] estudiando mezclas del 10% y 15% de etanol con gasóleo, utilizando como aditivo un 2% de GE Betz, obtuvieron una reducción del par del 8%. En algunos estudios de butanol también se ha constatado una disminución en el par [117].

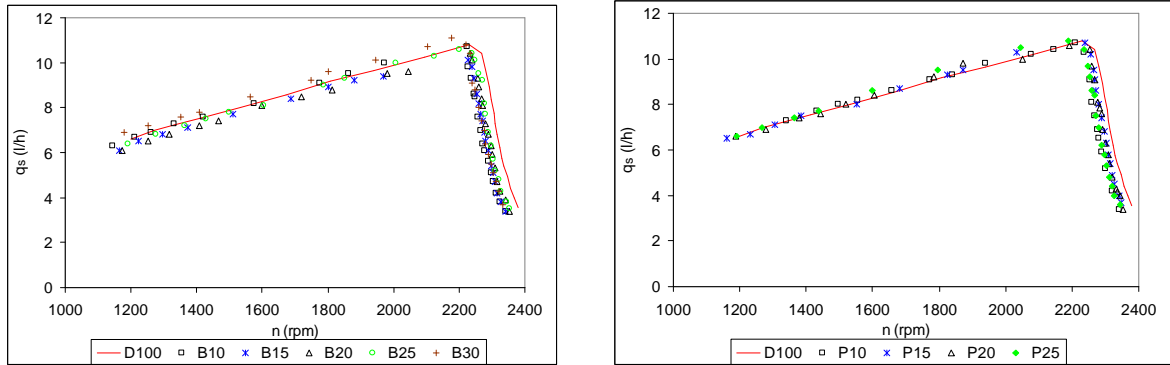
6.2.2 Consumo de combustible

En este apartado se comentan las distintas curvas de consumo horario y consumo específico de combustible y, para tener una valoración del comportamiento global, se ha evaluado el área del consumo específico y horario a máxima alimentación.

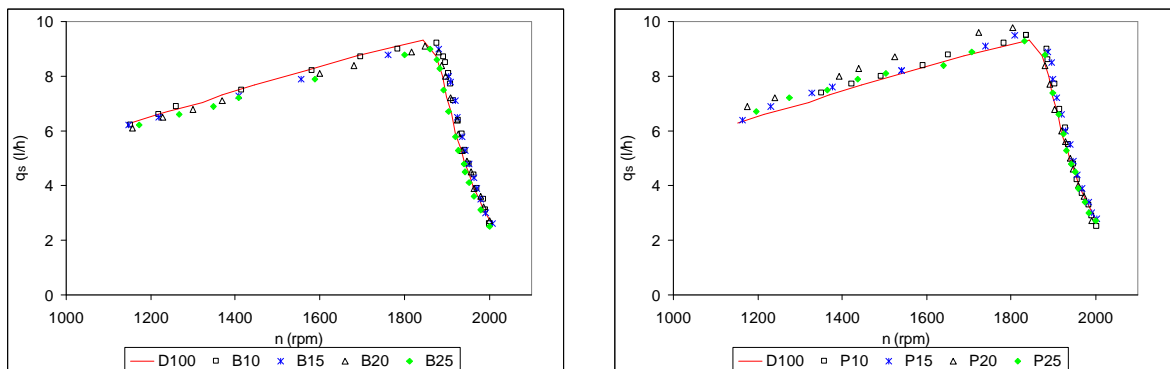
6.2.2.1 Consumo horario de combustible

En la Figura 29 se representan las curvas de consumo horario a distintas alimentaciones, todas las mezclas oxigenadas muestran una tendencia similar a la del gasóleo.

a) Alimentación máxima



b) Alimentación parcial A



c) Alimentación parcial B

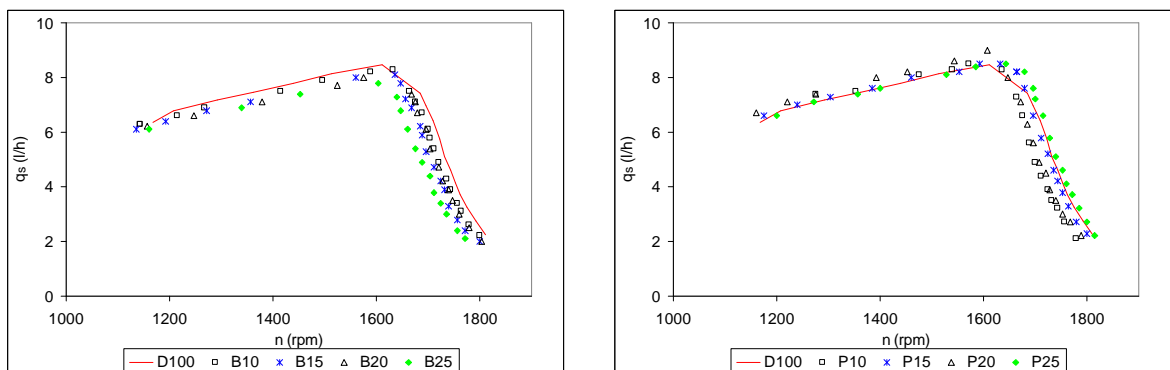


Figura 29 Curvas de consumo horario de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones

Desde 1100 rpm (aproximadamente) hasta alcanzar el valor más elevado de consumo, las mezclas butanol/gasóleo presentan un mejor comportamiento que el gasóleo puro, exceptuando las mezclas B10 y B30 a alimentación máxima. Sin embargo, para ese mismo intervalo de revoluciones, las mezclas de pentanol muestran, con carácter general, un mayor consumo horario. Para velocidades de giro del motor superiores al valor de máximo consumo, las curvas presentan un comportamiento similar; sin embargo, hay que considerar que las curvas correspondientes a las mezclas con alcohol se desplazan ligeramente a la izquierda, siendo este desplazamiento más acusado a alimentación máxima y parcial B, lo que conlleva una caída en la velocidad de giro del motor que, por tanto, favorece a una disminución en el consumo de combustible. Este hecho, junto a una mejor combustión por la presencia de oxígeno, puede explicar el mejor comportamiento mostrado por el butanol.

En cuanto al consumo horario máximo de las mezclas oxigenadas, tal y como se observa en la Figura 30, las mezclas con butanol presentan valores máximos menores que el gasóleo; comportamiento contrario presentan las mezclas con pentanol.

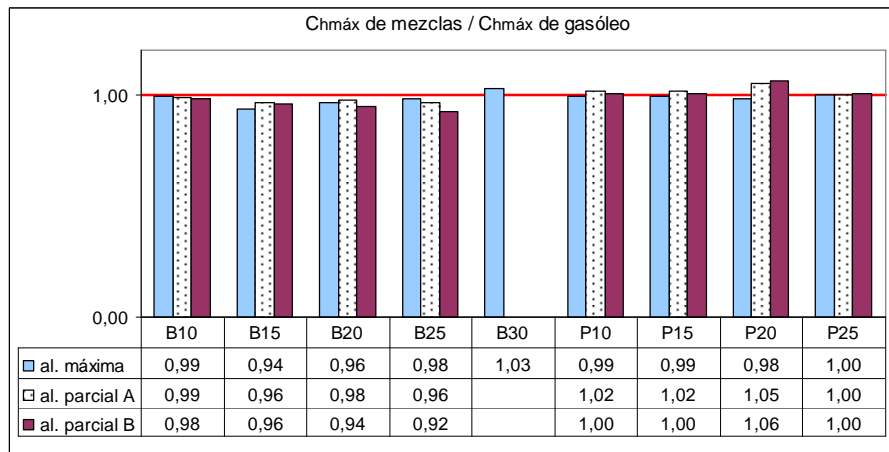


Figura 30 Relación entre el consumo horario máximo de las mezclas y el del gasóleo puro a distintas alimentaciones

6.2.2.2 Consumo específico de combustible

En la Figura 31 se han representado los valores mínimos del consumo específico para las distintas mezclas y alimentaciones.

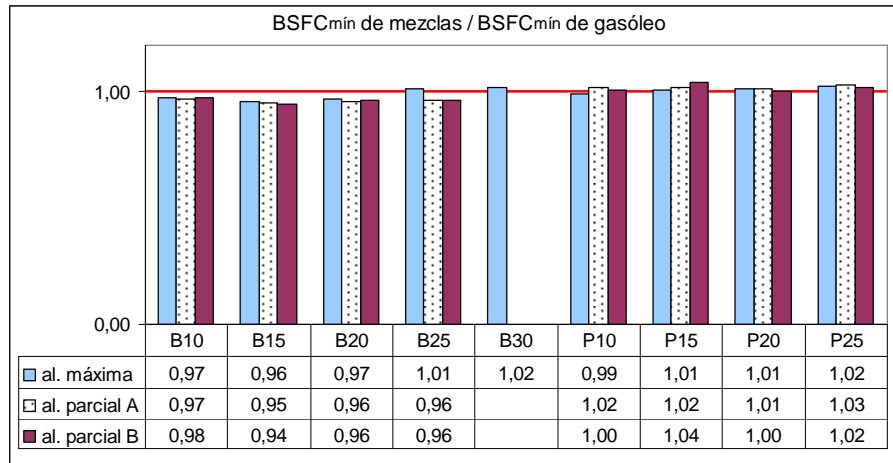
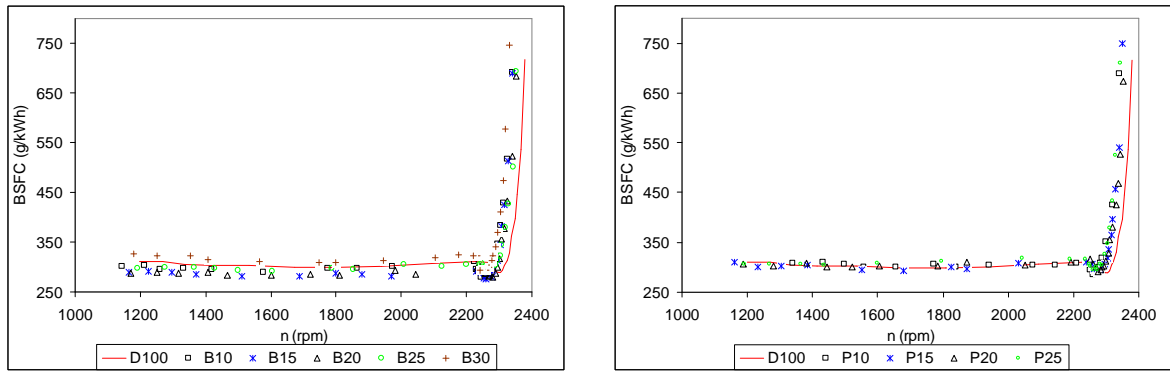


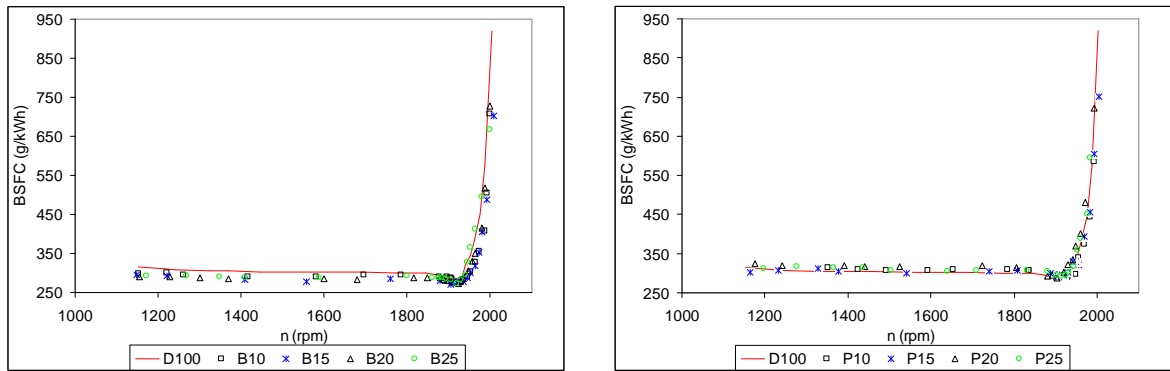
Figura 31 Relación entre el consumo específico mínimo de las mezclas y el del gasóleo puro a distintas alimentaciones

Aunque no hay grandes diferencias, las mezclas con butanol presentan un valor mínimo más reducido que el gasóleo puro. Sin embargo, las mezclas con pentanol muestran peor comportamiento que las de butanol. Como puede comprobarse en la Figura 32, la tendencia de las curvas de consumo específico de las mezclas oxigenadas es muy similar. Aunque las mezclas de butanol/gasóleo presentan un valor de mínimo de consumo específico inferior al que proporciona el uso del gasóleo 100%, hay que considerar, como ya se ha comentado, que las curvas de potencia correspondientes a las mezclas con alcohol se desplazan ligeramente a la izquierda, lo que implica un menor consumo.

a) Alimentación máxima



b) Alimentación parcial A



c) Alimentación parcial B

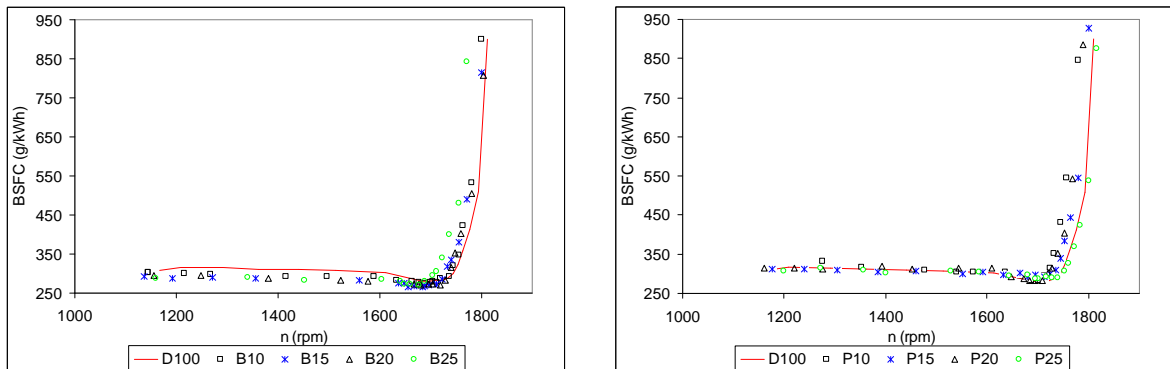


Figura 32 Curvas de consumo horario de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones

Para estimar el comportamiento global de las mezclas se ha calculado la superficie del consumo específico a alimentación máxima integrando las curvas de consumo respecto al eje X (revoluciones por minuto). Como puede observarse en la Figura 33, las mezclas al 15 y 20% de los alcoholes presentan el menor consumo pero, mientras que el del butanol es algo inferior al del gasóleo, las mezclas con pentanol tienen un consumo mayor.

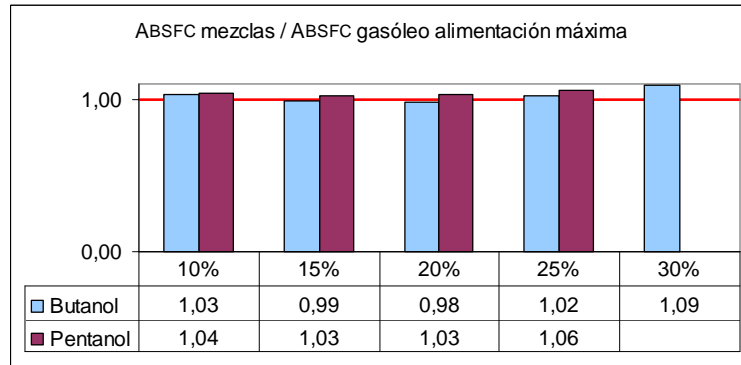


Figura 33 Relación entre el área de la potencia de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima

6.2.2.3 *Análisis*

Las mezclas oxigenadas presentan, a alimentación máxima, un mejor comportamiento a porcentajes intermedios (B15, B20, P15 y P20), que a otros porcentajes más elevados o menores. Al aumentar el porcentaje de butanol o pentanol se producen dos efectos contrapuestos; por una parte, el incremento en la proporción de alcohol en la mezcla disminuye el poder calorífico inferior (lo que implicaría un aumento del consumo específico) pero, por otra, conlleva un mayor contenido en oxígeno (lo que comportaría una disminución del consumo específico). Además, hay que tener en cuenta que las mezclas oxigenadas presentan una menor viscosidad y menor peso molecular que el gasóleo puro, lo cual puede favorecer una mejor atomización (implicando una combustión más completa) y una mayor volatilidad, respectivamente. Por otro lado, aunque el butanol y pentanol presenta un mayor calor latente de vaporización, la menor viscosidad en el combustible favorece la formación de gotas con menores diámetros medios de Sauter, incrementando de ese modo el área superficial de las gotas y teniendo una influencia significativa en el tiempo característico de evaporación [198, 235].

En las investigaciones de las mezclas de gasóleo con metanol [55-59] y etanol [31, 70, 78], los resultados muestran, de forma genérica, incrementos en el consumo. Aunque algunos estudios con estos alcoholes también han constatado alguna mejora en el consumo como el

evidenciado en esta tesis con el butanol, tanto en el caso de metanol [46, 60] [64, 65] como con etanol [86, 97].

El butanol y pentanol presentan un menor contenido en oxígeno que el metanol y el etanol pero esta desventaja puede ser compensada por su mayor poder calorífico, por su mayor número de cetano (reduce el retraso en la ignición), por su menor temperatura de autoignición (permitiendo una autoignición más homogénea) y por el menor calor latente de vaporización (que conlleva una mayor temperatura en el cilindro). Además, el butanol y pentanol presentan en estos parámetros unos valores más próximos a los del gasóleo que los del metanol y etanol y, por este motivo, podría explicarse una mejor combustión y, con ello, un menor consumo específico.

En cuanto a los estudios con butanol, la mayoría de las investigaciones también han constatado una tendencia de aumento en el consumo [116, 117, 119]. Lebedevas y otros [236] emplearon mezclas de 30% biobutanol y 70% gasóleo; los resultados mostraron un incremento del consumo específico (3-4%) respecto al gasóleo puro. Karabektas y Hosoz [232] ensayaron mezclas de 20% isobutanol y 80% gasóleo; obtuvieron un incremento en el consumo específico de hasta un 8,55% comparado con el uso del gasóleo puro. Algunos estudios con butanol también han constatado alguna mejora en el consumo [107, 129].

El incremento de consumo constatado con el pentanol también ha sido mostrado en otras investigaciones [141, 142] pero, al igual que lo comentado con los otros alcoholes, algunos ensayos con pentanol han presentado una reducción del consumo [144, 145].

6.2.3 Eficiencia

En este apartado se evalúa tanto la eficiencia térmica como la eficiencia exergética, calculando en ambos casos el área que encierran sus curvas respecto al eje de abscisas a alimentación máxima.

6.2.3.1 Eficiencia térmica al freno

En la Figura 34 se muestran las curvas de la eficiencia térmica respecto a la velocidad del motor.

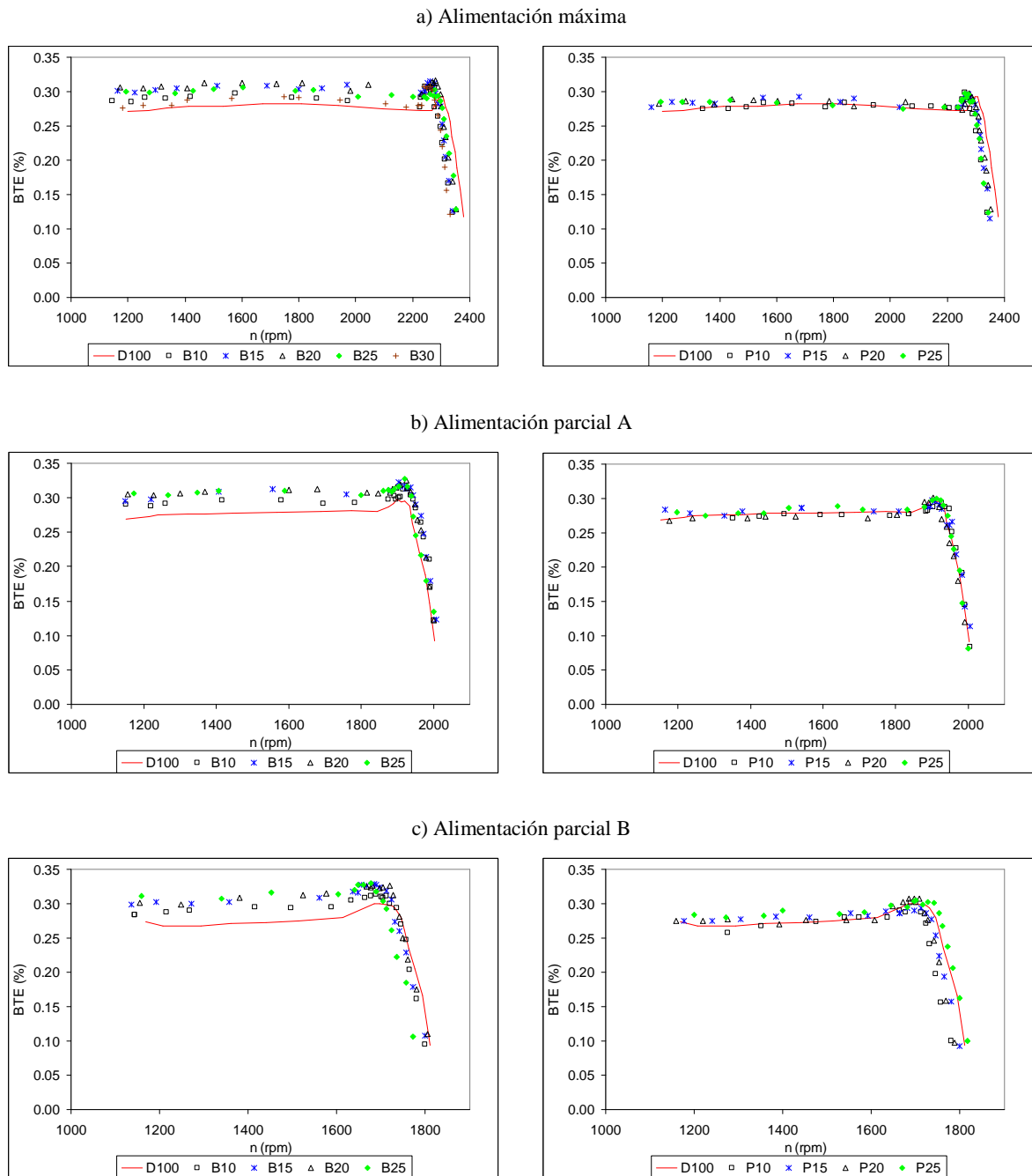


Figura 34 Curvas de eficiencia térmica de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a distintas alimentaciones

Como puede observarse la tendencia de la eficiencia térmica del motor para las distintas alimentaciones y con los distintos combustibles es muy similar, presentando el butanol alguna mejora en la eficiencia mientras que el pentanol muestra valores similares a los del gasóleo.

En la Figura 35 se han representado los valores máximos de la eficiencia térmica; de los combustibles ensayados las mezclas de butanol son las que tienen una mayor eficiencia, algo lógico puesto que la disminución de consumo que presentan es mayor que la pérdida de potencia respecto al gasóleo puro.

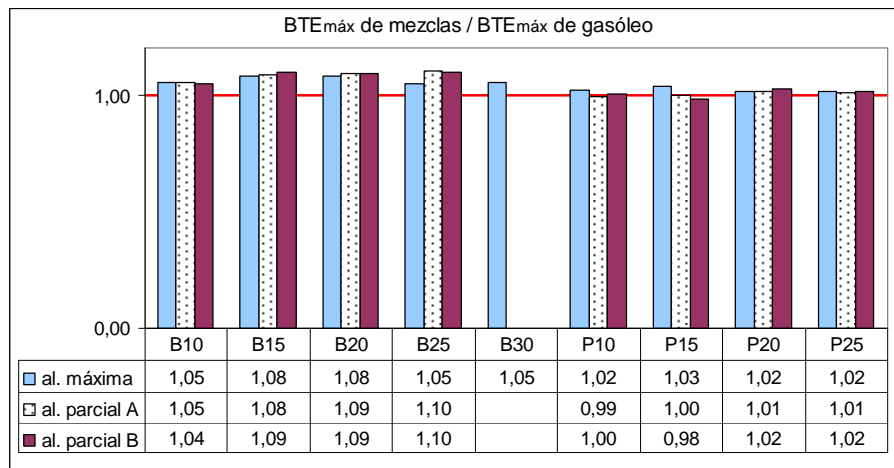


Figura 35 Relación entre la eficiencia térmica máxima de las mezclas y la del gasóleo puro a distintas alimentaciones

Una vez obtenidas las diferentes curvas de eficiencia térmica se integraron las de alimentación máxima respecto a las revoluciones del motor, Figura 36, confirmando los valores máximos obtenidos en las mezclas oxigenadas.

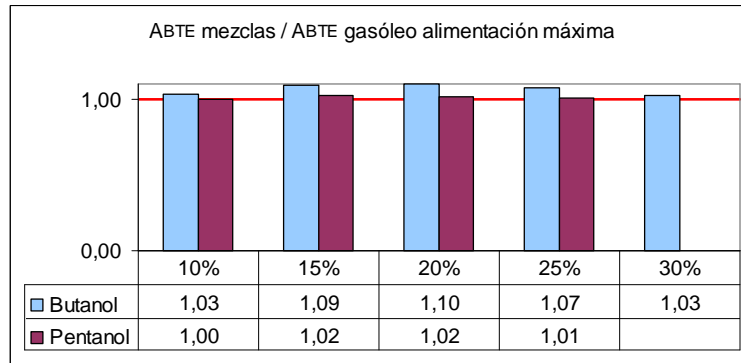


Figura 36 Relación del área de la eficiencia térmica de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima

6.2.3.2 Eficiencia exergética

En este apartado se muestran los valores de la exergía química así como las curvas de la eficiencia exergética a máxima alimentación. A continuación, en la Tabla 17, se detallan los valores de la exergía química para cada una de las mezclas:

Tabla 17 Exergía química de las mezclas ensayadas

Combustible	Exergía química (MJ/kg)
D100	45,64
B10	44,94
B15	44,40
B20	43,80
B25	43,38
B30	42,87
P10	45,43
P15	45,03
P20	44,67
P25	44,22

Puesto que la exergía depende directamente del poder calorífico, al ser superior el poder calorífico del gasóleo, conforme se incrementa el porcentaje de alcohol en las mezclas

menor es el valor de la exergía. En la Figura 37 se muestran las curvas de la eficiencia exergética a máxima alimentación respecto a la velocidad del motor.

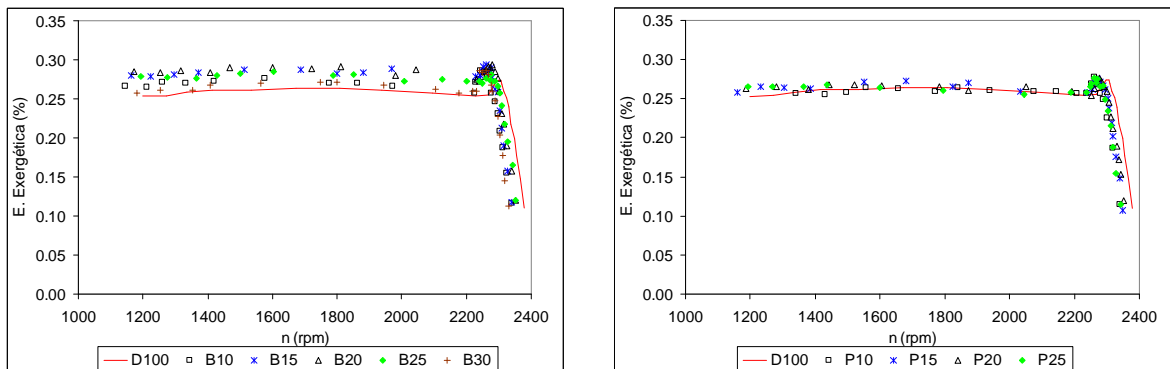


Figura 37 Curvas de eficiencia exergética de las mezclas butanol/gasóleo, pentanol/gasóleo y gasóleo puro a alimentación máxima

Como puede observarse, la tendencia mostrada por el motor con los distintos combustibles es muy similar a las curvas de la eficiencia térmica. El área evaluada a alimentación máxima, integrando las curvas respecto al eje de abscisas, se muestra en la Figura 38; los valores son muy similares a los obtenidos con el área de la eficiencia térmica.

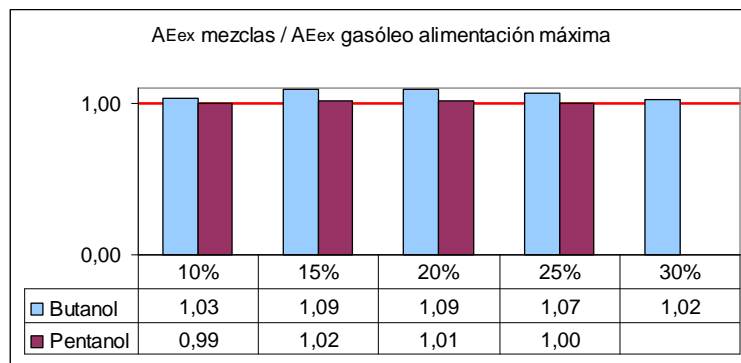


Figura 38 Relación del área de la eficiencia exergética de las mezclas y la del gasóleo a alimentación máxima

6.2.3.3 *Análisis*

Cuanto mayor es el contenido de alcohol en la mezcla mayor es el valor obtenido de eficiencia térmica, alcanzando el máximo para alimentación máxima la mezcla B15 y B20,

para el butanol, y P15, para el pentanol. Este resultado puede ser explicado por la presencia de oxígeno en las mezclas de butanol y pentanol que conlleva una combustión más eficiente. Además, el incremento en el retraso de la ignición implica una alta tasa de liberación de energía lo cual puede reducir el calor perdido por el motor puesto que no hay tiempo suficiente para que este calor salga del cilindro y sea transferido al refrigerante [92]. Por otra parte, la mayor eficiencia térmica de las mezclas oxigenadas puede explicarse porque, a potencias similares, el menor poder calorífico de las mezclas se ve compensado con un menor consumo específico; como ya se ha comentado, este menor consumo se ve favorecido por un menor régimen de revoluciones del motor en las mezclas oxigenadas. El presumible incremento de la fase de premezcla en la combustión de las mezclas con alcohol, debido a su menor número de cetano, conlleva un mayor porcentaje de combustión a 'volumen constante' y una menor pérdida de calor [74] debido a una menor temperatura media del gas.

El incremento de eficiencia térmica también ha sido constatado por investigaciones llevadas a cabo con mezclas de etanol/gasóleo [31, 70, 92]. En cuanto a los resultados obtenidos con el empleo de butanol, Lebedevas y otros [236] obtuvieron, empleando mezclas del 30% butanol y 70% gasóleo, unos incrementos de eficiencia menores del 4%. Rakopoulos y otros [119, 120] ensayaron mezclas butanol/gasóleo, obteniendo un incremento de eficiencia con el incremento del porcentaje de butanol empleado, mostrando todas las mezclas de butanol una mayor eficiencia que la mostrada por el gasóleo puro. Sin embargo, Al Hasan y Al-Momany [233] ensayaron mezclas hasta el 40% de isobutanol y obtuvieron una disminución de eficiencia térmica en las distintas mezclas. Karabektas y Hosoz [232] obtuvieron para las mezclas del 5 y 10% de isobutanol con gasóleo una mejora en la eficiencia térmica a altas revoluciones, aunque para porcentajes superiores (hasta del 20%) las mezclas mostraron una disminución de eficiencia térmica (menor del 6%).

En cuanto a la exergía, el comportamiento es análogo al mostrado por la eficiencia térmica, lógico puesto que el cálculo es análogo pero en lugar de emplear el poder calorífico se

evalúa la exergía (que es función del poder calorífico). No se han encontrado otros estudios en los que se compare la exergía de mezclas de butanol y pentanol con gasóleo puro.

6.2.4 Mezcla óptima alcohol/gasóleo

El comportamiento de las distintas mezclas es similar al presentado por el gasóleo pero comparando los resultados, Figura 39, se observa, en general, una mejor respuesta del butanol, especialmente las mezclas B15 y B20. En relación con el pentanol, las mezclas que muestran mejores prestaciones son las P15 y P20.

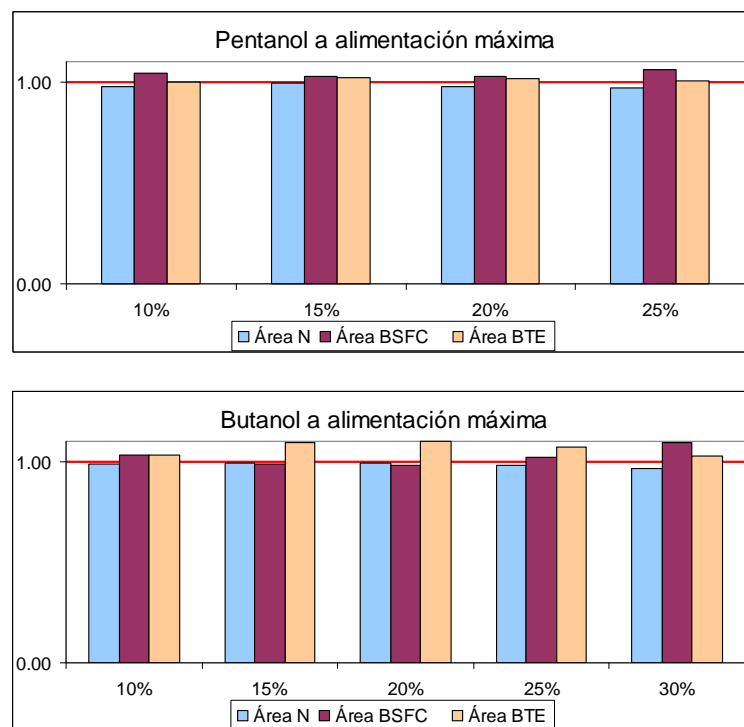


Figura 39 Áreas a alimentación máxima de potencia, consumo específico y eficiencia térmica de las mezclas butanol/gasóleo y pentanol/gasóleo

6.3 Emisiones

En el apartado 5.3.2 de esta tesis se planificó evaluar las emisiones de las mezclas B10, B20, B30, P10, P20 y P30. Sin embargo, observando que el comportamiento de las prestaciones comentadas en el apartado 6.2 ha presentado proporcionalidad respecto al

porcentaje de alcohol de las mezclas y que esta evidencia también ha sido constatada, como se comprobará a continuación, en las emisiones de las mezclas de butanol B10, B20 y B30, se ha decidido evaluar únicamente las mezclas P10 y P30 del pentanol. A continuación se analizarán las emisiones de dióxidos de azufre, monóxido de carbono, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

6.3.1 Dióxido de azufre

En la Figura 40 se muestran los valores de las emisiones de dióxido de azufre de las mezclas ensayadas; en el análisis de estas emisiones no se ha podido comparar con otros trabajos efectuados con pentanol o butanol puesto que no se han localizado ensayos en los que se evaluara el dióxido de azufre.

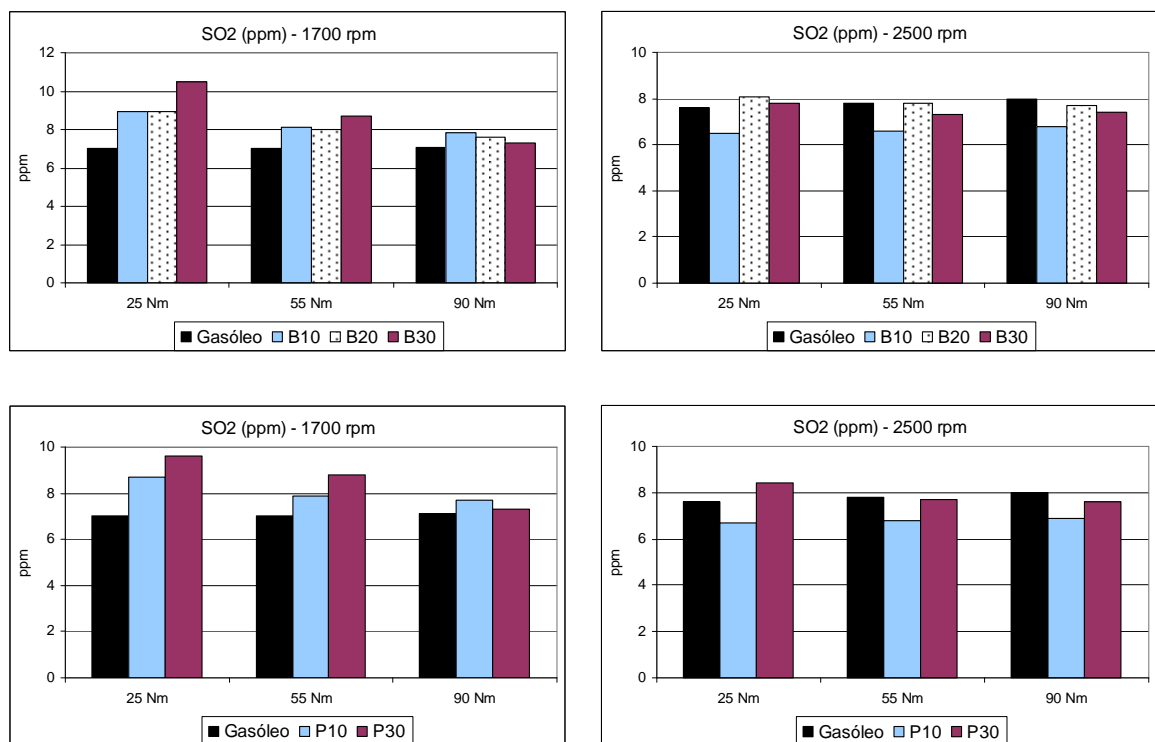


Figura 40 Emisión de dióxido de azufre a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas

La formación del dióxido de azufre se produce por oxidación del azufre existente en la composición del combustible fósil, en este caso el gasóleo, que procede de las impurezas que hay en el crudo de origen. Por lo tanto, cabría pensar que cuanto mayor sea el consumo

de combustible fósil más emisiones de SO_2 . Como se observa en las gráficas, este hecho apenas ha tenido incidencia a pesar de que se haya llegado a sustituir hasta un 30% de gasóleo por alcohol. Incluso en el régimen de 1700 rpm, se han obtenido emisiones de dióxido de azufre superiores en las mezclas oxigenadas de forma generalizada para todas las cargas aplicadas.

En cuanto a los resultados con otros alcoholes, Can y otros [72] constataron que al emplear etanol, en un 10% y 15%, las emisiones de SO_2 se redujeron. Además, esta reducción se llevó a cabo en un porcentaje superior al que podría esperarse de un comportamiento proporcional en la sustitución de gasóleo por etanol. La explicación que ofrecen estos autores para un reducción tan notable es que, debido al exceso de oxígeno en las mezclas, se genera directamente el sulfato (SO_4^{-2}), incrementándose la fracción de sulfato en el material particulado.

6.3.2 Monóxido de carbono

En la Figura 41 se representan los valores de las emisiones de monóxido de carbono de las mezclas ensayadas. Para todos los combustibles ensayados se observa una reducción de las emisiones conforme se ha aumentado la carga. Comportamiento similar se ha obtenido en otros estudios de mezclas con pentanol [141, 142] como con butanol [107, 121]; si bien algunos de estos autores [107, 121, 142] han efectuado sus estudios también para alta y media carga, obteniendo que para estas cargas se invierte esta tendencia, aumentando las emisiones con el incremento de la carga.

Por otra parte, al incrementar el régimen del motor se han obtenido unos valores de monóxido de carbono inferiores para todas las cargas; este hecho puede explicarse por el hecho de que una mayor velocidad del motor facilita un mejor mezclado del combustible con el aire (al haber más turbulencias) y, por tanto, promueve una mejor combustión.

Además, conforme se ha aumentado el empleo de alcohol han aumentado las emisiones respecto al gasóleo, sobre todo a baja carga; este incremento también ha sido constatado en otros estudios con mezclas con pentanol [141, 142] o con butanol [107, 121]; aunque alguno de estos autores [107, 121, 142] han efectuado sus estudios también para alta y media carga observando que las tendencias se cruzan, emitiendo más monóxido de carbono el gasóleo a media y/o alta carga. También cabe reseñar que hay trabajos en los que las emisiones de monóxido de carbono de las mezclas con butanol han sido inferiores en todo el rango de carga [116, 119].

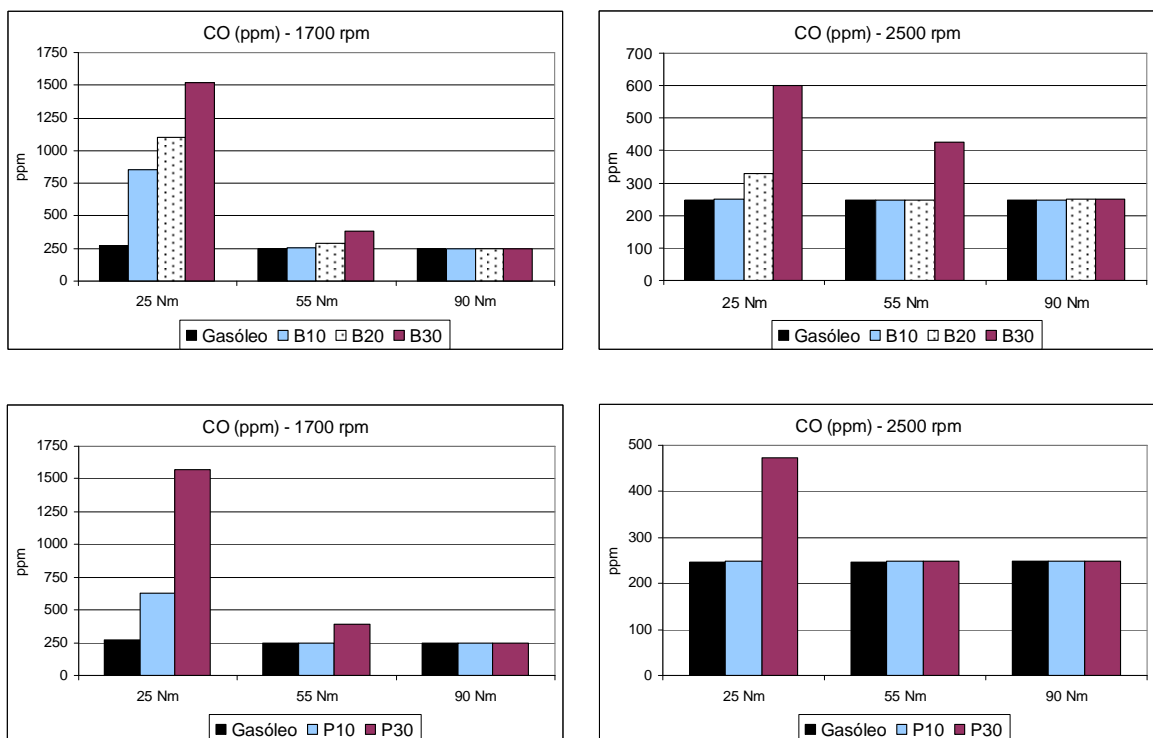


Figura 41 Emisión de monóxido de carbono a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas

6.3.3 Dióxido de carbono

En la Figura 42 se representan los valores de las emisiones de dióxido de carbono de las mezclas ensayadas; en el análisis de estas emisiones no se ha podido comparar con otros trabajos efectuados con pentanol o butanol puesto que no se han localizado ensayos previos de otros autores en los que se evaluara el dióxido de carbono.

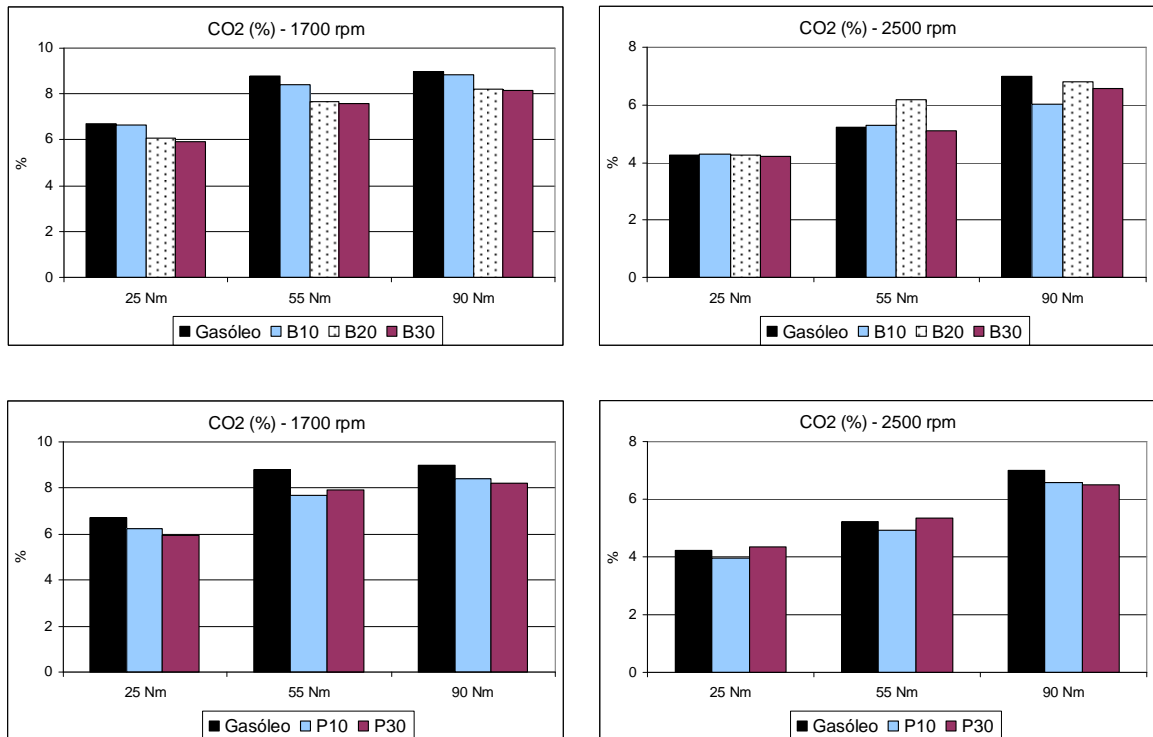


Figura 42 Emisión de dióxido de carbono a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas

Para todos los combustibles ensayados se muestra un aumento de las emisiones conforme se aumenta la carga, tanto a 1700 rpm como a 2500 rpm. Las emisiones de dióxido de carbono, son inferiores, pero del mismo orden, a las registradas con el gasóleo puro; por lo que, el aumento de la concentración de oxígeno de los alcoholes no ha conllevado a una mayor emisión de CO_2 . En relación con los resultados obtenidos con otros alcoholes, algunas investigaciones con metanol, de hasta un 15% en mezcla [54-57], han mostrado incrementos de CO_2 muy significativos respecto al gasóleo, superiores en algunos casos al 50%. Aunque también se han constatado disminuciones en otras investigaciones efectuadas cuando se ha fumigado metanol [64] o etanol [59]; Cheung y otros [59] interpretan que este resultado, observado especialmente a alta carga, se debe a que la fumigación conlleva una reducción del consumo de combustible, y, por tanto, una menor emisión de CO_2 .

6.3.4 Óxidos de nitrógeno

En la Figura 43 se muestran los valores de las emisiones de óxidos de nitrógeno de las mezclas ensayadas.

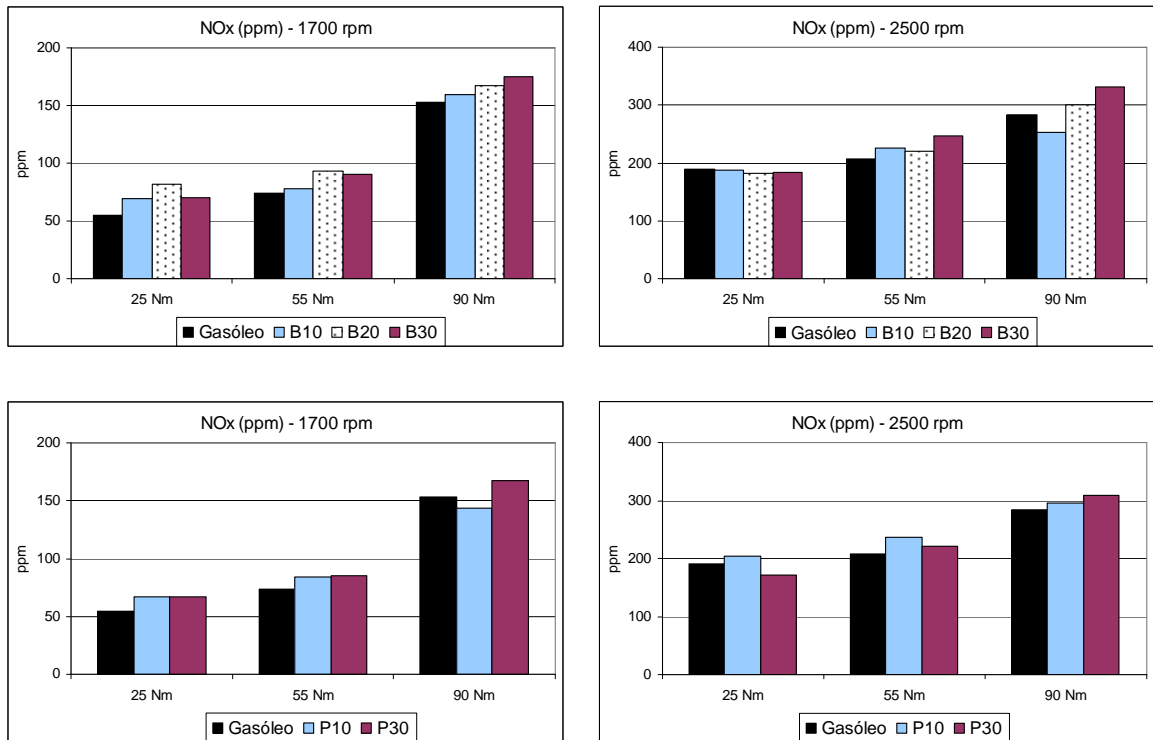


Figura 43 Emisión de óxidos de nitrógeno a 1700 rpm y 2500 rpm a distintas cargas

Los óxidos de nitrógeno se consideran que están formados, principalmente, por óxido nítrico (NO) y dióxido nítrico (NO₂); el óxido nítrico es el que más se genera en el interior del cilindro, siendo la principal fuente del NO la oxidación del nitrógeno atmosférico ya que la cantidad de nitrógeno del gasóleo no es significativa [198]. La formación de los óxidos de nitrógeno depende de muchos parámetros. Los más importantes son:

- Temperatura. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la tendencia a la formación de óxidos de nitrógeno
- Oxígeno. Cuanto mayor es la proporción de oxígeno, más probabilidad de oxidación tiene el nitrógeno y, por tanto, mayor es la tendencia a la producción de los óxidos de nitrógeno.

Todos los combustibles ensayados muestran un aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno conforme se aumenta la carga y, además, un incremento significativo entre ambos regímenes de velocidad ensayados. Este hecho puede explicarse porque el incremento de carga y de régimen de giro del motor conlleva un aumento del combustible y, por tanto, un

aumento de la emisión de calor puesto que hay mayor carburante en la combustión y, por tanto, se alcanza más temperatura en el interior del cilindro.

Las emisiones de las mezclas oxigenadas han sido del mismo orden que las del gasóleo pero algo superiores, comportamiento similar ha sido obtenido en otros estudios para todo el rango de cargas [142] o alta carga [144]. Sin embargo, otras investigaciones han constatado el comportamiento contrario. Con pentanol, Kumar y otros [141] obtuvieron unos valores de NO_x inferiores para todo el rango de cargas (excepto a alta carga) para las mezclas oxigenadas; Li y otros [144] obtienen la misma tendencia a baja y media carga. La explicación ofrecida [141] es que tanto el menor poder calorífico como el mayor calor latente de vaporización de los alcoholes conllevan un descenso de la temperatura interior del cilindro pero que, a alta carga, aumenta el tiempo de retraso; este incremento conlleva una mayor inyección de combustible antes de la combustión rápida y, cuando ésta se produce, las temperaturas son más elevadas y favorecen la generación de óxidos de nitrógeno [142]. Con butanol, hay diversos trabajos en los que las emisiones de NO_x de las mezclas con alcoholes son inferiores a las del gasóleo [107, 116, 119, 120].

Por los resultados obtenidos en esta tesis, y considerando que el ensayo se ha efectuado a baja y media carga, parece que el mecanismo que ha dominado las emisiones de NO_x es el incremento de temperatura debido al aumento del tiempo de retraso y a una mayor oxidación por la mayor presencia de oxígeno; ambos factores han compensado la bajada de temperatura que supone el menor poder calorífico y mayor calor latente de vaporización de los alcoholes.

7 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

7.1 Conclusiones relativas a la revisión bibliográfica presentada

La revisión realizada de las investigaciones llevadas a cabo con los diez primeros alcoholes ha permitido obtener las conclusiones que a continuación se exponen; cabe aclarar que estas conclusiones se obtienen como tendencia general de los trabajos analizados y que en la revisión efectuada pueden existir resultados contrarios a estas conclusiones.

- Durabilidad. En los trabajos consultados no se constata por parte de los autores una afección negativa al motor por el uso de alcoholes como combustible.
- Potencia. El empleo de alcohol conlleva una pérdida de potencia del motor. Sin embargo, hay que reseñar que esta pérdida es inferior a la que correspondería en comparación con la diferencia de poder calorífico existente entre el alcohol y el gasóleo.
- Consumo específico de combustible. El empleo de alcohol ha conllevado un aumento del consumo debido, principalmente, a un menor poder calorífico. Cabe destacar que conforme ha aumentado la longitud del alcohol se han obtenido mejores resultados en este aspecto.
- Eficiencia térmica. La eficiencia térmica no presenta una tendencia clara. Para etanol y butanol, se han constatado más ensayos en los que la eficiencia ha aumentado pero no puede fijarse una tendencia de forma contundente.
- Emisiones de partículas, humo y hollín (soot). En la mayoría de los estudios las mezclas de alcohol con gasóleo han presentado una reducción de estas emisiones.

- Emisión de hidrocarburos inquemados. De forma general, los resultados obtenidos por los autores muestran un incremento de las emisiones de hidrocarburos.
- Emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Los resultados de las distintas investigaciones no permiten establecer que el empleo de alcohol conlleve un aumento o disminución de estos contaminantes.

7.2 Conclusiones relativas a los resultados experimentales obtenidos

Las conclusiones de esta tesis son las siguientes:

- En relación con las prestaciones (curvas características):
 - La presencia de oxígeno en los alcoholes ensayados, mayor en el caso del 1-butanol, compensa la pérdida energética debido a su menor poder calorífico, proporcionando una mejor combustión y eficiencia térmica, mientras que la potencia y el par motor son similares a los presentados por el gasóleo puro. En cuanto al consumo específico de combustible, las mezclas con butanol presentan una leve reducción respecto al obtenido tanto por las mezclas con pentanol como por el gasóleo puro.
 - El butanol y pentanol tienen unos valores en algunas propiedades importantes (poder calorífico, temperatura de autoignición, densidad, número de cetano y calor latente de vaporización) más próximos a los del gasóleo que los que poseen el metanol y el etanol. Este hecho puede explicar el mejor comportamiento que presenta el motor diésel cuando se emplean mezclas con alcoholes superiores en lugar de mezclas con alcoholes inferiores.
 - Las mezclas de gasóleo con hasta el 30% de butanol o con hasta el 25% de pentanol pueden sustituir el uso del gasóleo puro en motores diésel sin que se aprecien cambios significativos en las prestaciones del motor y sin precisar modificaciones en el mismo.

- En relación con las emisiones:
 - Las mezclas ensayadas, tanto de pentanol como de butanol, presentan unas emisiones con una tendencia general análoga a la mostrada por el gasóleo
 - Los resultados no muestran cambios significativos al emplear mezclas con butanol o pentanol.

7.3 Líneas futuras

A continuación se proponen algunas líneas de trabajo para complementar lo ya estudiado en esta tesis:

- Para un mayor conocimiento es necesario un análisis más completo de las emisiones de los gases de combustión; en concreto, deben evaluarse, al menos, las emisiones de hidrocarburos quemados y material particulado (fracción orgánica volátil y hollín). Asimismo, la evaluación del comportamiento de las emisiones en el ciclo transitorio es muy relevante para confirmar lo apuntado en los resultados de emisiones en los modos estacionarios.
- Los ensayos no han mostrado ningún deterioro en las prestaciones del motor pero pueden efectuarse estudios de larga duración y, posteriormente, analizar aquellos elementos fabricados con elastómeros o plásticos que, en principio, pueden ser los que más acusen el empleo de alcoholes como combustible.
- En los ensayos efectuados no se ha realizado ninguna modificación ni reglaje en el motor; sería oportuno realizar estudios en los que se modifiquen algunas de las variables del sistema de inyección (tiempo o presión) para ajustar el motor a las características de los alcoholes. Así mismo, también podría analizarse la fumigación del alcohol en el colector de admisión.

8 BIBLIOGRAFÍA

1. *Energy, transport and environment indicators*. 2014: European Union.
2. Eurostat, [www. epp.eurostat.ec.europa.eu](http://www.epp.eurostat.ec.europa.eu).
3. *The World Factbook (online)*. 2012, Washington, DC: Central Intelligence Agency.
4. <http://www.mineco.gob.es/portal/site/mineco/>. Ministerio de Economía y Competitividad.
5. *Cleaner air for all. Why is it Important and what Should We Do?* 2013: European Comission.
6. *Focusing on environmental pressures from long-distance transport. Transport indicators tracking progress towards environmental targets in Europe*. 2014: European Environment Agency.
7. *Climate for a transport change. Transport and environment reporting mechanism 2007: indicators tracking transport and environment in the European Union*. 2008: European Environment Agency.
8. *Impact Assessment of the Thematic Strategy on Air Pollution And the Directive on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe*. European Comission (SEC 2005 1133), 2005.
9. *Comprender las políticas de la Unión Europea: Acción por el clima*. 2014: Comisión Europea, Dirección General de Comunicación Información al ciudadano. Luxemburgo: Oficina de Publicaciones de la Unión Europea, 2014.
10. *Recomendación 1999/125/CE de la Comisión, de 5 de febrero de 1999, sobre reducción de las emisiones de CO2 producidas por los automóviles (ACEA)*. Recomendación de la Comisión (1999/125/CE, 1999.
11. *Recomendación 2000/303/CE de la Comisión, de 13 de abril de 2000, sobre la reducción de las emisiones de CO2 de los automóviles (KAMA)*. Recomendación de la Comisión (2000/303/CE), 2000.

12. *Recomendación 2000/304/CE de la Comisión, de 13 de abril de 2000, sobre la reducción de las emisiones de CO₂ de los automóviles (JAMA)*. Recomendación de la Comisión (2000/304/CE), 2000.
13. *Resultados de la revisión de la estrategia comunitaria para reducir las emisiones de CO₂ de los turismos y los vehículos industriales ligeros*. Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo (COM 2007 19 final), 2007.
14. *Monitoring CO₂ emissions from passenger cars and vans in 2013*. 2014: European Environment Agency. Publications Office of the European Union.
15. *Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE*. Diario Oficial de la Unión Europea 05/06/2009 (DOUE-L-2009-81013). Parlamento Europeo y del Consejo (2009/28/CE), 2009.
16. *Programa de trabajo de la energía renovable. Las energías renovables en el siglo XXI: construcción de un futuro más sostenible*. Comunicación de la Comisión al Consejo y Parlamento Europeo (COM 2006 848 final), 2006.
17. *Informe sobre los biocarburantes. Informe sobre los progresos realizados respecto de la utilización de biocarburantes y otros combustibles renovables en los Estados miembros de la Unión Europea*. Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo (COM 2006 845 final), 2006.
18. Dorado, M.P., et al., *Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine*. Energy & Fuels, 2003. **17**(6): p. 1560-1565.
19. *Estrategia de la UE para los biocarburantes*. Comunicación de la Comisión (COM 2006 34), 2006.
20. Srirangan, K., et al., *Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources*. Applied Energy, 2012. **100**: p. 172-186.
21. *Resolución legislativa del Parlamento Europeo, de 11 de septiembre de 2013, sobre la propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifican la Directiva 98/70/CE relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo, y la Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (COM(2012)0595 – C7-0337/2012 – 2012/0288(COD))*. P7_TA-PROV(2013)0357. Parlamento Europeo, 2013.
22. Leiva Candia, D., *Second generation biofuels from microbial oil (Tesis Doctoral)*. 2014: Universidad de Córdoba.

23. López García, I., *Development of biorefineries using renewable raw materials for the production of biofuels and biodegradable polymers (Tesis Doctoral)*. 2012: Universidad de Córdoba.
24. Pinzi, S., *Vegetable oil-based biofuels for diesel engines (Tesis Doctoral)*. 2011: Universidad de Córdoba.
25. ACEA, *Tackling Road Transport CO2 Emissions: An Overview*. 2015.
26. Baranescu, R.A., *Fumigation of alcohols in multi-cylinder diesel engine-evaluation of potential*. 1981, SAE Paper n° 860308.
27. Broukhiyan, E.M.H. and S.S. Lestz, *Ethanol fumigation of a light duty automotive diesel engine*. 1981, SAE Paper n° 811209.
28. Doann, H.A., *Alcohol fuels, policies, production and potential*. 1982, Boulder (CO): Westview Press.
29. Clugston, M. and R. Flemming, *Advanced Chemistry 2000*: OUP Oxford.
30. <http://www.scopus.com/>.
31. Li, D., et al., *Physico-chemical properties of ethanol-diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines*. *Renewable Energy*, 2005. **30**(6): p. 967-976.
32. Bokade, V.V. and G.D. Yadav, *Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10)*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2007. **85**(5 B): p. 372-377.
33. Bajpai, S. and L.M. Das, *Experimental investigations of an IC Engine operating with alkyl esters of Jatropha, Karanja and Castor seed oil*. *Energy Procedia*, 2014. **54**: p. 701-717.
34. Warabi, Y., D. Kusdiana, and S. Saka, *Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols*. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 2004. **115**(1-3): p. 793-801.
35. Warabi, Y., D. Kusdiana, and S. Saka, *Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols*. *Bioresource Technology*, 2004. **91**(3): p. 283-287.
36. Sagioglu, A., *Conversion of sunflower oil to biodiesel by alcoholysis using immobilized lipase*. *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*, 2008. **36**(2): p. 138-149.

37. Hellier, P., et al., *The influence of fatty acid ester alcohol moiety molecular structure on diesel combustion and emissions*. Energy and Fuels, 2012. **26**(3): p. 1912-1927.
38. Iso, M., et al., *Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase*. Journal of Molecular Catalysis - B Enzymatic, 2001. **16**(1): p. 53-58.
39. Issariyakul, T., A.K. Dalai, and P. Desai, *Evaluating esters derived from mustard oil (Sinapis alba) as potential diesel additives*. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2009. **88**(3): p. 391-402.
40. Nye, M.J., et al., *Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1983. **60**(8): p. 1598-1601.
41. Agarwal, M., et al., *Synthesis and Characterisation of Biodiesel*. Indian Chemical Engineer. **51**(4): p. 300-308.
42. Lapuerta, M., et al., *Stability, lubricity, viscosity, and cold-flow properties of alcohol-diesel blends*. Energy and Fuels, 2010. **24**(8): p. 4497-4502.
43. Sayin, C., *Engine performance and exhaust gas emissions of methanol and ethanol-diesel blends*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3410-3415.
44. Bayraktar, H., *An experimental study on the performance parameters of an experimental CI engine fueled with diesel-methanol-dodecanol blends*. Fuel, 2008. **87**(2): p. 158-164.
45. Qi, D.H., et al., *Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine*. Applied Energy, 2010. **87**(5): p. 1679-1686.
46. Huang, Z., et al., *Performance and emissions of a compression ignition engine fueled with diesel/oxygenate blends for various fuel delivery advance angles*. Energy and Fuels, 2005. **19**(2): p. 403-410.
47. <http://www.empleo.gob.es/index.htm>. Ficha Internacional de Seguridad Química
48. Kumar, S., et al., *Advances in diesel-alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **22**: p. 46-72.
49. Olah, G.A., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(18): p. 2636-2639.

50. Xie, F.-X., et al., *Research on using EGR and ignition timing to control load of a spark-ignition engine fueled with methanol*. Applied Thermal Engineering, 2013. **50**(1): p. 1084-1091.
51. Gong, C.-M., et al., *Improvement of fuel economy of a direct-injection spark-ignition methanol engine under light loads*. Fuel, 2011. **90**(5): p. 1826-1832.
52. Zhen, X., et al., *Study of knock in a high compression ratio spark-ignition methanol engine by multi-dimensional simulation*. Energy, 2013. **50**: p. 150-159.
53. Karabektas, M., G. Ergen, and M. Hosoz, *Effects of the blends containing low ratios of alternative fuels on the performance and emission characteristics of a diesel engine*. Fuel, 2013. **112**: p. 537-541.
54. Sayin, C., et al., *Effect of injection timing on the exhaust emissions of a diesel engine using diesel-methanol blends*. Renewable Energy, 2009. **34**(5): p. 1261-1269.
55. Canakci, M., C. Sayin, and M. Gumus, *Exhaust emissions and combustion characteristics of a direct injection (DI) diesel engine fueled with methanol-diesel fuel blends at different injection timings*. Energy and Fuels, 2008. **22**(6): p. 3709-3723.
56. Canakci, M., et al., *Effect of injection pressure on the combustion, performance, and emission characteristics of a diesel engine fueled with methanol-blended diesel fuel*. Energy and Fuels, 2009. **23**(6): p. 2908-2920.
57. Sayin, C., *An experimental investigation on the effect of injection pressure on the exhaust emissions of a diesel engine fueled with methanol-diesel blends*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2011. **33**(23): p. 2206-2217.
58. Sayin, C., A.N. Ozsezen, and M. Canakci, *The influence of operating parameters on the performance and emissions of a DI diesel engine using methanol-blended-diesel fuel*. Fuel, 2010. **89**(7): p. 1407-1414.
59. Cheung, C.S., et al., *Investigation on the effect of port-injected methanol on the performance and emissions of a diesel engine at different engine speeds*. Energy and Fuels, 2009. **23**(11): p. 5684-5694.
60. Zhang, Z.H., C.S. Cheung, and C.D. Yao, *Influence of fumigation methanol on the combustion and particulate emissions of a diesel engine*. Fuel, 2013. **111**: p. 442-448.
61. Wei, L., et al., *Combustion and emission characteristics of a turbocharged diesel engine using high premixed ratio of methanol and diesel fuel*. Fuel, 2015. **140**: p. 156-163.

62. Song, R., et al., *Performance and emissions of a diesel engine fuelled with methanol*. Energy and Fuels, 2008. **22**(6): p. 3883-3888.
63. Tutak, W., et al., *Alcohol-diesel fuel combustion in the compression ignition engine*. Fuel, 2015. **154**: p. 196-206.
64. Liu, J., A. Yao, and C. Yao, *Effects of diesel injection pressure on the performance and emissions of a HD common-rail diesel engine fueled with diesel/methanol dual fuel*. Fuel, 2015. **140**: p. 192-200.
65. Yao, C., et al., *Reduction of smoke and NO_x from diesel engines using a diesel/methanol compound combustion system*. Energy and Fuels, 2007. **21**(2): p. 686-691.
66. Yao, C., et al., *Effect of Diesel/methanol compound combustion on Diesel engine combustion and emissions*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(6): p. 1696-1704.
67. Liu, J., A. Yao, and C. Yao, *Effects of injection timing on performance and emissions of a HD diesel engine with DMCC*. Fuel, 2014. **134**: p. 107-113.
68. Alcalá, A. and A.V. Bridgwater, *Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil*. Fuel, 2013. **109**: p. 417-426.
69. Wu, X., C. Lu, and X. Gu, *Effects of carbon chain length of n-alkanol on composition and properties of diesel oil microemulsion*. Shiyou Huagong/Petrochemical Technology, 2011. **40**(10): p. 1068-1072.
70. Xingcai, L., et al., *The influence of ethanol additives on the performance and combustion characteristics of diesel engines*. Combustion Science and Technology, 2004. **176**(8): p. 1309-1329.
71. Nagarajan, G., A.N. Rao, and S. Renganarayanan, *Emission and performance characteristics of neat ethanol fuelled DI diesel engine*. International Journal of Ambient Energy, 2002. **23**(3): p. 149-158.
72. Can, Ö., I. Celikten, and N. Usta, *Effects of ethanol addition on performance and emissions of a turbocharged indirect injection diesel engine running at different injection pressures*. Energy Conversion and Management, 2004. **45**: p. 2429-2440.
73. Rakopoulos, D.C., et al., *Combustion heat release analysis of ethanol or n-butanol diesel fuel blends in heavy-duty DI diesel engine*. Fuel, 2011. **90**: p. 1855-1867.
74. Rakopoulos, C.D., K.A. Antonopoulos, and D.C. Rakopoulos, *Experimental heat release analysis and emissions of a HSDI diesel engine fueled with ethanol-diesel fuel blends*. Energy 2007. **32**: p. 1791-1808.

75. Huang, J., et al., *Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol–diesel blends*. Applied Thermal Engineering, 2009. **29**: p. 2484-90.
76. Rakopoulos, D.C., et al., *Effects of ethanol-diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(11): p. 3155-3162.
77. Park, S.H., I.M. Youn, and C.S. Lee, *Influence of ethanol blends on the combustion performance and exhaust emission characteristics of a four-cylinder diesel engine at various engine loads and injection timings*. Fuel, 2011. **90**(2): p. 748-755.
78. Ajav, E.A., B. Singh, and T.K. Battacharya, *Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol-diesel blends as fuel*. Biomass and Bioenergy, 1999. **17**: p. 357-365.
79. Lapuerta, M., O. Armas, and J.M. Herreros, *Emissions from a diesel-bioethanol blend in an automotive diesel engine*. Fuel, 2008. **87**(1): p. 25-31.
80. Armas, O., R. García-Contreras, and A. Ramos, *Pollutant emissions from New European Driving Cycle with ethanol and butanol diesel blends*. Fuel Processing Technology, 2014. **122**: p. 64-71.
81. Armas, O., R. García-Contreras, and A. Ramos, *Pollutant emissions from engine starting with ethanol and butanol diesel blends*. Fuel Processing Technology, 2012. **100**: p. 63-73.
82. Torres-Jimenez, E., et al., *Physical and chemical properties of ethanol-diesel fuel blends*. Fuel, 2011. **90**(2): p. 795-802.
83. Satge de Caro, P., et al., *Interest of combining an additive with diesel–ethanol blends for use in diesel engines*. Fuel, 2001. **80**: p. 565-574.
84. Xing-Cai, L., et al., *Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol-diesel blend fuel*. Fuel, 2004. **83**(14-15): p. 2013-2020.
85. Liu, S., et al., *Effect of a cetane number (CN) improver on combustion and emission characteristics of a compression-ignition (CI) engine fueled with an ethanol-diesel blend*. Energy and Fuels, 2010. **24**(4): p. 2449-2454.
86. Bilgin, A., O. Durgun, and Z. Sahin, *The effects of diesel-ethanol blends on diesel engine performance*. Energy Sources, 2002. **24**: p. 431-440.
87. Sayin, C. and M. Canakci, *Effects of injection timing on the engine performance and exhaust emissions of a dual-fuel diesel engine*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(1): p. 203-213.

88. Sayin, C., K. Uslu, and M. Canakci, *Influence of injection timing on the exhaust emissions of a dual-fuel CI engine*. Renewable Energy, 2008. **33**(6): p. 1314-1323.
89. Sayin, C. and K. Uslu, *Influence of advanced injection timing on the performance and emissions of CI engine fueled with ethanol-blended diesel fuel*. International Journal of Energy Research, 2008. **32**(11): p. 1006-1015.
90. Surawski, N.C., et al., *Gaseous and particle emissions from an ethanol fumigated compression ignition engine*. Energy Conversion and Management, 2012. **54**(1): p. 145-151.
91. Chauhan, B.S., et al., *Experimental studies on fumigation of ethanol in a small capacity Diesel engine*. Energy, 2011. **36**(2): p. 1030-1038.
92. Abu-Qudais, M., O. Haddad, and M. Qudaisat, *The effect of alcohol fumigation on diesel engine performance and emissions*. Energy Conversion & Management, 2000. **41**: p. 389-399.
93. Padala, S., et al., *Ethanol utilisation in a diesel engine using dual-fuelling technology*. Fuel, 2013. **109**: p. 597-607.
94. Sarjovaara, T., J. Alantie, and M. Larmi, *Ethanol dual-fuel combustion concept on heavy duty engine*. Energy, 2013. **63**: p. 76-85.
95. Rakopoulos, C.D., et al., *Multi-zone modeling of combustion and emissions formation in DI diesel engine operating on ethanol-diesel fuel blends*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(4): p. 625-643.
96. Parag, S. and V. Raghavan, *Experimental investigation of burning rates of pure ethanol and ethanol blended fuels*. Combustion and Flame, 2009. **156**(5): p. 997-1005.
97. Lei, J., et al., *A novel emulsifier for ethanol-diesel blends and its effect on performance and emissions of diesel engine*. Fuel, 2012. **93**: p. 305-311.
98. Frassoldati, A., et al., *An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and iso-propanol combustion*. Combustion and Flame, 2010. **157**(1): p. 2-16.
99. Abou-Rachid, H., K. El Marrouni, and S. Kaliaguine, *DFT studies of the hydrogen abstraction from primary alcohols by O₂ in relation with cetane number data*. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2003. **631**: p. 241-250.
100. Kasper, T., et al., *Combustion chemistry of the propanol isomers investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry*. Combustion and Flame, 2009. **156**(6): p. 1181-1201.

101. Burger, J.L., E. Baibourine, and T.J. Bruno, *Comparison of diesel fuel oxygenate additives to the composition-explicit distillation curve method. Part 4: Alcohols, aldehydes, hydroxy ethers, and esters of butanoic acid*. Energy and Fuels, 2012. **26**(2): p. 1114-1123.
102. Man, X., et al., *An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and i-propanol ignition at high temperatures*. Combustion and Flame, 2014. **161**(3): p. 644-656.
103. Veloo, P.S. and F.N. Egolfopoulos, *Studies of n-propanol, iso-propanol, and propane flames*. Combustion and Flame, 2011. **158**(3): p. 501-510.
104. Myburgh, I.S., *Performance and durability testing of a diesel engine fuelled with a propanol-plus/diesel blend*. SAE Technical Papers n° 861583, 1986.
105. Laza, T. and Á. Bereczky, *Basic fuel properties of rapeseed oil-higher alcohols blends*. Fuel, 2011. **90**: p. 803-810.
106. Yoshimoto, Y. and M. Onodera, *Performance of a diesel engine fueled by rapeseed oil blended with oxygenated organic compounds*. SAE Technical Papers n° 2002-01-2854, 2002.
107. Balamurugan, T. and R. Nalini, *Experimental investigation on performance, combustion and emission characteristics of four stroke diesel engine using diesel blended with alcohol as fuel*. Energy, 2014. **78**: p. 356-363.
108. Balamurugan, T. and R. Nalini, *Effect of blending alcohol with diesel on performance, combustion and emission characteristics of four stroke diesel engine-an experimental study*. International Journal of ChemTech Research, 2014. **6**(1): p. 750-762.
109. Wang, F., et al., *The effect of alkanol chain on the interfacial composition and thermodynamic properties of diesel oil microemulsion*. Fuel, 2008. **87**(12): p. 2517-2522.
110. Kanan, K., et al., *Formulation of Microemulsions Based on Sugar Surfactant as an Alternative Fuel*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015. **36**(7): p. 1009-1014.
111. Leng, L., et al., *Effects of cosurfactant alcohol on performance of diesel microemulsions*. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013. **7**(7): p. 2601-2606.
112. Duan, Y., et al., *Study on properties and construction of diesel microemulsions based on biosurfactant*. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013. **7**(11): p. 4586-4592.

113. Wallner, T., S.A. Miers, and S. McConnell, *A comparison of ethanol and butanol as oxygenates using a direct-injection, spark-ignition engine*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME, 2009. **131**(3): p. 032802.
114. Hansen, A.C., Q. Zhang, and P.W.L. Lyne, *Ethanol – diesel fuel blends –a review*. Bioresource Technology, 2005. **96**: p. 277-285.
115. Ozsezen, A.N., et al., *Comparison of performance and combustion parameters in a heavy-duty diesel engine fueled with iso-butanol/diesel fuel blends*. Energy Exploration & Exploitation, 2011. **29**(5): p. 525-541.
116. Dogan, O., *The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions*. Fuel, 2011. **90**: p. 2467-2472.
117. Siwale, L., et al., *Combustion and emission characteristics of n-butanol/diesel fuel blend in a turbo-charged compression ignition engine*. Fuel, 2013. **107**: p. 409-418.
118. Campos-Fernández, J., et al., *A comparison of performance of higher alcohols/diesel fuel blends in a diesel engine*. Applied Energy, 2012. **95**: p. 267-275.
119. Rakopoulos, D.C., et al., *Effects of butanol–diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**: p. 1989-1997.
120. Rakopoulos, D.C., et al., *Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends*. Fuel, 2010. **89**: p. 2781-2790.
121. Chen, Z., et al., *Study on performance and emissions of a passenger-car diesel engine fueled with butanol-diesel blends*. Energy, 2013. **55**: p. 638-646.
122. Dagaut, P., S.M. Sarathy, and M.J. Thomson, *A chemical kinetic study of n-butanol oxidation at elevated pressure in a jet stirred reactor*. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**(1): p. 229-237.
123. Sarathy, S.M., et al., *An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion*. Combustion and Flame, 2009. **156**(4): p. 852-864.
124. Merola, S.S., et al., *Combustion process investigation in a high speed diesel engine fuelled with n-butanol diesel blend by conventional methods and optical diagnostics*. Renewable Energy, 2014. **64**: p. 225-237.
125. Moss, J.T., et al., *An experimental and kinetic modeling study of the oxidation of the four isomers of butanol*. Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(43): p. 10843-10855.

126. Yao, M., et al., *Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions*. Fuel, 2010. **89**: p. 2191-2201.
127. Valentino, G., et al., *Experimental study on performance and emissions of a high speed diesel engine fuelled with n-butanol diesel blends under premixed low temperature combustion*. Fuel, 2011. **92**(1): p. 295-307.
128. Chen, Z., et al., *Effects of port fuel injection (PFI) of n-butanol and EGR on combustion and emissions of a direct injection diesel engine*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**: p. 725-731.
129. Zhu, Y., Z. Chen, and J. Liu, *Emission, efficiency, and influence in a diesel n-butanol dual-injection engine*. Energy Conversion and Management, 2014. **87**: p. 385-391.
130. Rakopoulos, C.D., et al., *Study of turbocharged diesel engine operation, pollutant emissions and combustion noise radiation during starting with bio-diesel or n-butanol diesel fuel blends*. Applied Energy, 2011. **88**(11): p. 3905-3916.
131. Rakopoulos, C.D., et al., *Investigating the emissions during acceleration of a turbocharged diesel engine operating with bio-diesel or n-butanol diesel fuel blends*. Energy, 2010. **35**(12): p. 5173-5184.
132. Li, X., et al., *Formation and phase behavior of water-in-diesel oil microemulsion with sodium oleate and cetyltrimethylammonium bromide*. Journal of Dispersion Science and Technology, 1996. **17**(2): p. 111-130.
133. Wang, X.L., et al., *Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfactant*. Fuel Processing Technology, 2014. **118**: p. 141-147.
134. Xiong, C., et al., *Study on microstructure and combustion-explosion properties of micro-emulsified diesel with different cosurfactants*. Procedia Engineering, 2014. **84**: p. 402-411.
135. Zhang, Q. and X. Wang, *Study on the preparation of micro-emulsified diesel oil and its influencing factors*. Advanced Materials Research, 2012. **512-515**: p. 2179-2184.
136. Mani Sarathy, S., et al., *A comprehensive experimental and modeling study of iso-pentanol combustion*. Combustion and Flame, 2013. **160**(12): p. 2712-2728.
137. Togbé, C., et al., *Experimental and detailed kinetic modeling study of 1-pentanol oxidation in a JSR and combustion in a bomb*. Proceedings of the Combustion Institute, 2011. **33**(1): p. 367-374.
138. Tang, C., et al., *High temperature ignition delay times of C5 primary alcohols*. Combustion and Flame, 2013. **160**(3): p. 520-529.

139. Dayma, G., C. Togbé, and P. Dagaut, *Experimental and detailed kinetic modeling study of isoamyl alcohol (isopentanol) oxidation in a jet-stirred reactor at elevated pressure*. Energy and Fuels, 2011. **25**(11): p. 4986-4998.
140. Heufer, K.A., J. Bugler, and H.J. Curran, *A comparison of longer alkane and alcohol ignition including new experimental results for n-pentanol and n-hexanol*. Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(1): p. 511-518.
141. Rajesh Kumar, B. and S. Saravanan, *Effect of exhaust gas recirculation (EGR) on performance and emissions of a constant speed DI diesel engine fueled with pentanol/diesel blends*. Fuel, 2015. **160**: p. 217-226.
142. Wei, L., C.S. Cheung, and Z. Huang, *Effect of n-pentanol addition on the combustion, performance and emission characteristics of a direct-injection diesel engine*. Energy, 2014. **70**: p. 172-180.
143. Campos-Fernández, J., et al., *Performance tests of a diesel engine fueled with pentanol/diesel fuel blends*. Fuel, 2013. **107**: p. 866-872.
144. Li, L., et al., *Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/pentanol fuel blends*. Fuel, 2015. **156**: p. 211-218.
145. Li, L., et al., *Combustion and emissions of compression ignition in a direct injection diesel engine fueled with pentanol*. Energy, 2015. **80**: p. 575-581.
146. Guilera, J., et al., *Synthesis of ethyl hexyl ether over acidic ion-exchange resins for cleaner diesel fuel*. Catalysis Science and Technology. **5**(4): p. 2238-2250.
147. Sathiyagnanam, A.P., C.G. Saravanan, and M. Gopalakrishnan. *Hexanol-ethanol diesel blends on DI-diesel engine to study the combustion and emission*. in WCE 2010 - World Congress on Engineering 2010. 2010.
148. Togbé, C., et al., *Experimental and detailed kinetic modeling study of 1-hexanol oxidation in a pressurized jet-stirred reactor and a combustion bomb*. Energy and Fuels. **24**(11): p. 5859-5875.
149. Ding, C., et al., *Study on the pressure dependence of boiling point, flashpoint, and lower flammability limit at low ambient pressure*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(6): p. 1899-1907.
150. Aloko, D., G.A. Adebayo, and O.E. Oke, *Evaluation of diesel-hexanol blend as diesel fuel*. Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, 2007. **10**: p. 151-156.
151. Sundar Raj, C. and G. Saravanan, *Influence of hexanol-diesel blends on constant speed diesel engine*. Thermal Science, 2011. **15**(4): p. 1215-1222.

152. <http://www.oxea-chemicals.com/home.html>. Ficha Internacional de Seguridad Química
153. Li, S.X., et al., *Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology*. Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science, 2015. **35**(3): p. 783-791.
154. Deep, A., et al., *Assessment of the Performance and Emission Characteristics of 1-Octanol/Diesel Fuel Blends in a Water Cooled Compression Ignition Engine*. SAE Technical Papers n° 2014-01-2830, 2014.
155. Nguyen, T., et al., *Formulation of canola-diesel microemulsion fuels and their selective diesel engine performance*. JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012. **89**(10): p. 1905-1912.
156. Udomsap, P., et al. *Towards stabilization of bio-oil by addition of antioxidants and solvents, and emulsification with conventional hydrocarbon fuels*. in *Proceedings of the 2011 International Conference and Utility Exhibition on Power and Energy Systems: Issues and Prospects for Asia, ICUE 2011*. 2011.
157. Zhang, J., et al., *Emulsification technology of bio-oil in diesel with combined surfactants*. Nongye Jixie Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2009. **40**(2): p. 103-106.
158. Jiang, X.X., et al., *Characterisation of the mixture product of ether-soluble fraction of bio-oil (ES) and bio-diesel*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2012. **90**(2): p. 472-482.
159. Jiang, X., Z. Zhong, and N. Ellis. *Characterization and fourier transform infrared spectrum analysis of bio-oil/bio-diesel emulsion*. in *Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference, APPEEC*. 2010.
160. Ruan, R.X., Y. Zhang, and X.F. Zhu, *Research on separation and emulsification of bio-oil*. Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry, 2010. **30**(12): p. 37-39.
161. Tan, W., Y. Xu, and S. Wang, *Improving emulsifying performance of bio-oil/diesel by emulsion and co-emulsifier*. Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013. **29**(24): p. 235-243.
162. Zhu, R., et al., *The formation of rhamnolipid-based water-containing castor oil/diesel microemulsions and their potentiality as green fuels*. Energy and Fuels, 2014. **28**(9): p. 5864-5871.
163. Chen, Z. and X. Gu, *Effect of cosurfactant-alkanol on diesel oil microemulsion*. Shiyou Huagong/Petrochemical Technology, 2010. **39**(4): p. 396-400.

164. Heuser, B., et al., *Optimization of diesel combustion and emissions with newly derived biogenic alcohols*. SAE Technical Papers n° 2013-01-2690, 2013.
165. Heuser, B., et al., *Tailor-made fuels from biomass: Influence of molecular structures on the exhaust gas emissions of compression ignition engines*. SAE Technical Papers n° 2013-36-0571, 2013.
166. Heuser, B., et al., *Combustion and emission behavior of linear C8-oxygenates*. International Journal of Engine Research, 2015. **16**(5): p. 627-638.
167. Heuser, B., et al., *C8-oxygenates for clean diesel combustion*. SAE Technical Papers n° 2014-01-1253, 2014.
168. Koivisto, E., N. Ladommatos, and M. Gold, *Systematic study of the effect of the hydroxyl functional group in alcohol molecules on compression ignition and exhaust gas emissions*. Fuel, 2015. **153**: p. 650-663.
169. <http://www.mpbio.com/>. Ficha Internacional de Seguridad Química
170. Dzulkefly, K., et al., *Solubilization of methanol and ethanol in palm oil stabilized by medium- and long-chain alkanols*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002. **77**(6): p. 627-632.
171. Moriya, S., et al., *Utilization of ethanol and gas oil blended fuels for Diesel engine (addition of Decanol and Isoamyl Ether)*. SAE Technical Papers n° 1999-01-2518, 1999.
172. Wang, C.W., et al., *Synthesis and properties of novel alkyl glyceryl ether sulfonate with thermal stability and brine tolerance*. Zhongguo Shiyou Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008. **32**(4): p. 55-59.
173. Hottenbach, P., et al., *Optical and thermodynamic investigations of reference fuels for future combustion systems*. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 2010. **3**(2): p. 819-838.
174. Janssen, A., et al., *The impact of different biofuel components in diesel blends on engine efficiency and emission performance*. SAE Technical Papers n° 2010-01-2119, 2010.
175. Janssen, A., et al., *Tailor-made fuels: The potential of oxygen content in fuels for advanced diesel combustion systems*. SAE Technical Papers n° 2009-01-2765, 2009.
176. *Assessing the impact of biofuels production on developing countries from the point of view of Policy Coherence for Development*. European Commission 2013.

177. <http://www.afdc.energy.gov>. United States of America, Department of Energy. Alternative Fuels Data Center
178. *Direct Federal Financial Interventions and Subsidies in Energy in Fiscal Year 2013*. United States, Department of Energy, 2015.
179. Davis, S., S. Diegel, and R. Boundy, *Transportation Energy Data Book: Edition 31*. 2012, Oak Ridge: Center for Transportation Analysis Energy and Transportation Science Division.
180. *Clean Cities Alternative Fuel Price Report 2012 (October)*. United States of America, Department of Energy. Alternative Fuels Data Center.
181. Renó, M.L.G., et al., *A LCA (life cycle assessment) of the methanol production from sugarcane bagasse*. Energy, 2011. **36**(6): p. 3716-3726.
182. Hasegawa, F., S. Yokoyama, and K. Imou, *Methanol or ethanol produced from woody biomass: Which is more advantageous?* Bioresource Technology, 2010. **101**(1, Supplement): p. S109-S111.
183. Cann, A. and J. Liao, *Pentanol isomer synthesis in engineered microorganisms*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010. **85**(4): p. 893-899.
184. Zhang, K., et al., *Expanding metabolism for biosynthesis of nonnatural alcohols*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. **105**(52): p. 20653-20658.
185. Julis, J. and W. Leitner, *Synthesis of 1-Octanol and 1,1-Dioctyl Ether from Biomass-Derived Platform Chemicals*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(34): p. 8615-8619.
186. Akhtar, M.K., et al., *Microbial production of 1-octanol: A naturally excreted biofuel with diesel-like properties*. Metabolic Engineering Communications, 2015. **2**: p. 1-5.
187. Hamilton-kemp, T., et al., *Production of the long-chain alcohols octanol, decanol, and dodecanol by escherichia coli*. Current Microbiology, 2005. **51**(2): p. 82-6.
188. Dürre, P., *Fermentative production of butanol — the academic perspective*. Current Opinion in Biotechnology, 2011. **22**(3): p. 331-336.
189. Festel, G.W., *Biofuels – Economic Aspects*. Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(5): p. 715-720.
190. Kumar, M., et al., *Comparative economic assessment of ABE fermentation based on cellulosic and non-cellulosic feedstocks*. Applied Energy, 2012. **93**: p. 193-204.

191. Pfromm, P., et al., *Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or Clostridium acetobutylicum*. Biomass and Bioenergy, 2010. **34**: p. 515-524.
192. Qureshi, N., et al., *An economic evaluation of biological conversion of wheat straw to butanol: A biofuel*. Energy Conversion and Management, 2013. **65**: p. 456-462.
193. Muñoz, M. and F. Payri, *Motores de combustión interna alternativos*. 2002, Madrid: Sección de publicaciones de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.
194. Wauquier, J.P., *El refino del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. 2004, Madrid: Díaz de Santos.
195. *UNE-EN 116 Gasóleos de automoción y de calefacción. Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío*.
196. Graboski, M.S. and R.L. McCormick, *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*. Progress in Energy and Combustion Science, 1998. **24**(2): p. 125-164.
197. Huang, Z., et al., *Combustion characteristics and heat release analysis of a compression ignition engine operating on a diesel/methanol blend*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers part D-Journal of Automobile Engineering, 2004. **218**(D9): p. 1011-1024.
198. Heywood, J.B., *Internal combustion engine fundamentals*. 1988, New York, USA: McGraw-Hill Inc.
199. Yang, H., et al., *Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC – MS*. Fuel, 2002. **81**: p. 65-74.
200. *UNE-EN ISO 2719 Determinación del punto de inflamación. Método Pensky-Martens en vaso cerrado (ISO 2719)*.
201. Knothe, G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**: p. 1059-1070.
202. Huang, Z., et al., *Combustion behaviors of a compression-ignition engine fueled with diesel/methanol blends under various fuel delivery advance angles*. Bioresource Technology, 2004. **95**: p. 331-341.
203. Giacosa, D., *Motores endotérmicos*. 1980, Madrid: Editorial Dossat.
204. Ladommatos, N., P. Rubenstein, and P. Bennett, *Some effects of molecular structure of single hydrocarbons on sooting tendency*. Fuel, 1996. **75**(2): p. 114-124.

205. Calcote, H. and D. Manos, *Effect of molecular structure on incipient soot formation*. Combustion and Flame, 1983. **49**: p. 289-304.
206. Zannis, C. and D. Hountalas, *Experimental study of diesel fuel effects on direct injection (DI) diesel engine performance and pollutant emissions*. Energy & Fuels, 2007. **21**: p. 2642-2654.
207. Lapuerta, M., et al., *Composition and size of diesel particulate emissions from a commercial European engine tested with present and future fuels*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers part D- Journal of Automobile Engineering, 2003. **217**(D10): p. 907-919.
208. Kazuhiro, A., T. Yoshiki, and N. Kiyomi, *Effect of hydrocarbon molecular structure on diesel exhaust emissions*. R&D Review of Toyota CRDL, 2002. **37**(3): p. 46-52.
209. Mitchell, K., *Effects of fuel properties and source on emissions from five different heavy duty diesel engines*. SAE Paper n° 01-2890, 2000.
210. Herreros, J.M., et al., *Framework to Optimise the Use of Alternative Fuels. Case Study: Emission Benefits in Compression Ignition Engines*, in *School of Applied Sciences*. 2010: Cranfield University.
211. Li, X., et al., *Combustion and emission characteristics of a two-stroke diesel engine operating on alcohol*. Renewable Energy, 2005. **30**: p. 2075-2084.
212. Gautam, M., D.W. Martin II, and D. Carder, *Emissions characteristics of higher alcohol/gasoline blends*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A-Journal of Power And Energy, 2000. **214**(A2): p. 165-182.
213. Xiao, Z., N. Ladommatos, and H. Zhao, *The effect of aromatic hydrocarbons and oxygenates on diesel engine emissions*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D-Journal of Automobile Engineering, 2000. **214**(D3): p. 307-332.
214. Harnisch, F., et al., *From the test-tube to the test-engine: assessing the suitability of prospective liquid biofuel compounds*. RSC Advances, 2013. **3**(25): p. 9594-9605.
215. *UNE-EN ISO 3104 Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica (ISO 3104)*
216. Moran, M.J. and H.N. Shapiro, *Fundamentos de termodinámica técnica*. 2004, Barcelona: Editorial Reverté.
217. Moran, M.J., *Availability analysis: a guide to efficient energy use (corrected edition)*. 1989, New York: Prentice-Hall.

218. Szargut, J. and T. Styrylska, *Angenährhte bestimmung der exergie von brennstoffen*. Brennst-Wärme-Kraft, 1964. **16**: p. 589-96.
219. Stepanov, V., *Chemical energies and exergies of fuels*. Energy, 1995. **20**: p. 235-42.
220. Dorado, M.P., *Desarrollo y ensayo de nuevos biocombustibles para motores diésel procedentes de diversas semillas oleaginosas y de grasas vegetales usadas*. 2001: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
221. Lapuerta, M., et al., *Study of the Altitude effect on internal combustion engine operation. Part 1: Performance*. Información Tecnológica, 2006. **17**(5): p. 21-30.
222. Armas, O., J.J. Hernández, and M.D. Cárdenas, *Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl esters during transient operation*. Fuel, 2006. **85**(17–18): p. 2427-2438.
223. *Documentación del curso de formación celebrado en la Universidad de Córdoba*. HORIBA, 2012.
224. Barlow, T.J., et al., *A reference book of driving cycles for use in the measurement of road vehicle emissions*. 2009: IHS.
225. Weiss, M., et al., *A complementary emissions test for light-duty vehicles: Assessing the technical feasibility of candidate procedures* 2013, Luxembourg: Publications Office of the European Union
226. García Contreras, R., *Estudio de mezclas basadas en bioetanol sobre las emisioens de un motor diésel (Tesis Doctoral)*. 2009: Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha.
227. *Real Decreto 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias MIE APQ-1, MIE APQ-2, MIE APQ-3, MIE APQ-4, MIE APQ-5, MIE APQ-6 y MIE APQ-7*.
228. Veloo, P.S., et al., *A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames*. Combustion and Flame, 2010. **157**(): p. 1989-2004.
229. Semans, T. and A. Fontaine, *Innovating through Alliance: A Case Study of the DuPont–BP Partnership on Biofuels*. White Paper – Pew Center on Global Climate Change, 2009.
230. *Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo*.

231. Hansen, A.C., et al., *Evaluation of oxydiesel as a fuel for direct-injection compression-ignition engines*. Final Report for Illinois Department of Commerce and Community Affairs, Contract IDCCA 96-32434, 2000.
232. Karabektas, M. and M. Hosoz, *Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends*. *Renewable Energy*, 2009. **34**(6): p. 1554-1559.
233. Al-Hasan, M.I. and M. Al-Momany, *The effect of iso-butanol-diesel blends on engine performance*. *Transport*, 2008. **23**(4): p. 306-310.
234. Kass, M.D., et al., *Emissions from a 5.9 litre diesel engine fueled with ethanol diesel blends*. SAE Paper n° 01-2018 (SP-1632), 2001.
235. Desantes, J.M., et al., *Influence of the fuel characteristics on the injection process in a DI diesel engine*. SAE Paper n° 980802, 1998.
236. Lebedevas, S., et al., *Investigation of the performance and emission characteristics of biodiesel fuel containing butanol under the conditions of diesel engine operation*. *Energy & Fuels*, 2010. **24**: p. 4503-4509.