

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

**“INVESTIGACIÓN TÉCNICA SOBRE LA ADICIÓN DE ETANOL
COMO ADITIVO DE GASOLINA BASE. ESTUDIOS REALIZADOS EN
MÉXICO COMPARADOS CON LOS REPORTES
INTERNACIONALES”**

**Documentación que presenta el Instituto Mexicano del Petróleo a
U.S. Grain Council**

Dirección de Investigación

**Gerencia de Investigación en Eficiencia Energética
y Biocombustibles.**

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Contenido

- **1. Introducción. Propiedades de mezclas gasolina/etanol , emisiones a la atmósfera**
- **2.1. Estrategia del Gobierno de México para la transición en promover el uso de tecnologías y combustibles más limpios y Plan de Sostenibilidad de PEMEX**
- **2.2. Mezclas gasolina base conteniendo 3% volumen de alcohol. Comparación con mezclas conteniendo 6 y 10% volumen de etanol.**
- **2.3. Evaluación del uso de etanol al 6 % volumen. Propiedades y desempeño en vehículos**
- **2.4. Evaluación de etanol al 10% en gasolina. Propiedades y desempeño en vehículos.**

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

RESUMEN DE LOS INFORMES

La ecología hace cada vez más específicos los requerimientos de todos los sectores de la economía. En el sector transporte, el principal reto es el de reducir las emisiones de dióxido de carbono por tanto se requiere un cambio fundamental en la estructura de la flota vehicular la cual será sustituida por ciclos del motor con menor desplazamiento, tecnología de turbo cargados, híbridos.

De acuerdo con la experiencia internacional actual, existen varias maneras de emplear el etanol para su uso como combustible, una lo usa en concentraciones de 5 a 15% en peso y la otra en concentraciones medianas y superiores de alcohol.

Las mezclas de gasolina base con etanol ofrecen ventajas significativas como son el incremento del RON, una mayor velocidad de flama y disminución del poder calorífico de la mezcla. Estas propiedades del etanol ayudan en la combustión completa y reducen las emisiones vehiculares tales como los hidrocarburos, el monóxido de carbono y el material particulado.

La adición de etanol reduce las emisiones del motor de benceno y butadieno pero incrementa las de acetaldehído y formaldehído. Sin embargo cuando se analizan los niveles relativos de toxicidad, el butadieno y el benceno tienen un mayor peso en el resultado por lo que la suma de los cuatro tóxicos es menor en el caso del etanol. La adición de etanol disminuye el consumo específico de combustible en 7.2% respecto a la gasolina convencional.

Se informa que la Secretaría de Energía de México publicó la Estrategia de Transición para Promover el Uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios que sería el instrumento rector de la política nacional en materia de obligaciones de energías limpias, aprovechamiento sustentable de la energía y mejora de la industria eléctrica en el mediano y largo plazo.

Entre los objetivos de dicho instrumento se encuentran: a) el establecer las metas y la hoja de ruta para la implementación de dichas metas; b) fomentar la reducción de emisiones contaminantes originadas por la industria eléctrica; y c) reducir, bajo criterios de viabilidad económica, la dependencia del país de los combustibles fósiles como fuente primaria de energía

El Plan de Sostenibilidad de Petróleos Mexicanos presenta el enfoque de la estrategia de sostenibilidad de Pemex, en consonancia con documentos de divulgación de planes de sostenibilidad de empresas pares en la industria de petróleo y gas y entidades como bancos y empresas de clase mundial.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En un primer proyecto se llevó a cabo un protocolo de pruebas con las diferentes gasolinas muestreadas, así como otras formuladas en laboratorio, se prepararon las correspondientes mezclas con 1, 3, 6 y 10% volumen de etanol anhidro. Los resultados indican que añadir 1% y 3% de etanol no se mejora significativamente el índice de octano y tienen el inconveniente de la baja tolerancia al agua. Al ajustar la fórmula y mantener el combustible dentro de los límites de volatilidad que señala la normatividad, la refinería tendría una mayor pérdida en los volúmenes de producción de mezclas con 1 o 3% volumen de etanol, en comparación con las mezclas E6 y E10.

Se presenta un estudio para estimar el comportamiento que tendría una gasolina Regular conteniendo 6% volumen de etanol, en una flotilla de automotores y sus emisiones. Al utilizar la mezcla con 6% de etanol las emisiones promedio de monóxido de carbono son 11% menores y los óxidos de nitrógeno se reducen en 8% respecto a la gasolina oxigenada con MTBE. Ambas diferencias son estadísticamente significativas, en tanto que los hidrocarburos del escape son prácticamente iguales en el promedio.

Los factores de emisión promedio para cada compuesto se encuentran por debajo de un miligramo por kilómetro, pero la presencia de etanol tiende a formar principalmente una mayor cantidad de acetaldehído (22% en promedio), y en menor grado el formaldehído (16%); sin embargo, los cambios observados no son estadísticamente significativos. En lo que concierne a la cuantificación de los compuestos clasificados por la USEPA como tóxicos, sobresalieron el benceno, tolueno y xilenos, seguidos por el n-hexano y en menor proporción el etil benceno, 1,3 butadieno, acetaldehído y formaldehído.

Los resultados del efecto en las emisiones vehiculares permiten inferir que, al incorporar etanol en la misma concentración de oxígeno que el MTBE, no se prevén cambios importantes en las emisiones de escape. Concerniente a las emisiones evaporativas, el uso de etanol no implica un incremento en ellas si se reformula la gasolina base para ajustar la presión de vapor a los niveles actuales.

Se evaluó el comportamiento de las emisiones de escape y evaporativas en una flotilla de automóviles que utilizaron gasolina Regular del Valle de México conteniendo MTBE y una gasolina de importación con 10% volumen de etanol. Se observó que las emisiones no describieron una tendencia definida de comportamiento favorable hacia una u otra gasolina, mientras que las diferencias observadas no fueron de la misma magnitud para todos los vehículos. Respecto al comportamiento de las emisiones evaporativas, se observó que los vehículos presentaron factores de emisión por debajo del estándar de la Norma oficial mexicana, establecida para vehículos nuevos, con cualquiera de las gasolinas probadas,

En las emisiones de escape con la gasolina E10 se observa propensión a reducir el potencial de formación de ozono. Ambas gasolinas presentaron reactividades específicas similares. Respecto a la formación potencial de ozono en la emisión por evaporación las diferencias no fueron significativas entre ambos combustibles. En conclusión, se infiere que las gasolinas con 10% de etanol generarían en los automotores emisiones equivalentes a aquellas gasolinas formuladas con un volumen similar de MTBE, así como con propiedades, composición y volatilidad en magnitudes cercanas

1. GENERALIDADES EN EL USO DE ETANOL

La revisión bibliográfica de los temas relacionados con el uso de etanol al 3,6 y 10% está descrita en los proyectos incluidos en este informe.

La ecología hace cada vez más específicos los requerimientos de todos los sectores de la economía. En el sector transporte, el principal reto es el de reducir las emisiones de dióxido de carbono (1-4). Los países líderes en términos del número de automóviles, tales como USA, China y los países europeos, anualmente hacen más estrictas la disminución del CO₂ para todos los tipos de automóviles (5).

Por ejemplo, en los Estados Unidos. de 2017 al 2025, los niveles disminuirán de 192 a 97 g CO₂/km (6). La **Figura 1** muestra la proyección de los estándares de emisiones de vehículos ligeros de acuerdo con el ciclo de manejo europeo NEDC (New European Driving Cycle).

Tal aumento a las restricciones de las emisiones requiere un cambio fundamental en la estructura de la flota vehicular. Más aún, para los vehículos de combustión interna por ignición, la prioridad es el completo rechazo de las máquinas de combustión atmosférica que serán sustituidas por ciclos del motor con menor desplazamiento, tecnología de turbo cargados, híbridos (7-8).

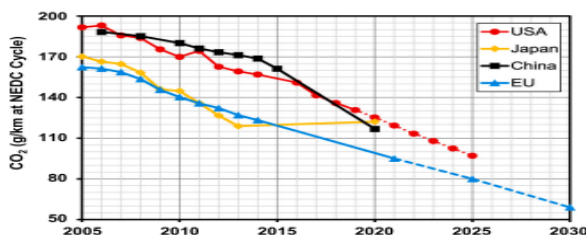


Figura 1. Proyección de los cambios en los estándares de emisiones de CO₂ para vehículos ligeros de acuerdo con el ciclo de manejo europeo NEDC (9-11)

La **Figura 2** muestra la proyección de los cambios en ventas de los nuevos vehículos de pasajeros en USA por tipo de máquina. La tecnología de autos turbo cargados, de la que los productores de vehículos dependen, contribuye a un menor consumo específico de combustible y menores emisiones de CO₂. Cuando se emplea un auto turbo cargado, se requiere un suplemento de aire en los cilindros por lo que se incrementa la presión en ellos, y crea condiciones favorables para que suceda la combustión. De la misma manera, la alta resistencia a las explosiones no controladas requiere que en la gasolina producida existan presentes componentes al alto octano tales como los provenientes de procesos catalíticos como la reformación, cracking, isomerización y la alquilación, así como aditivos como los compuestos oxigenados, incluyendo aquellos producidos de fuentes renovables (13-16).

Hoy en día el compuesto oxigenado más empleado en el mundo es el alcohol etílico (18). En el año 2019 se produjeron 87 millones de toneladas de etanol combustible.

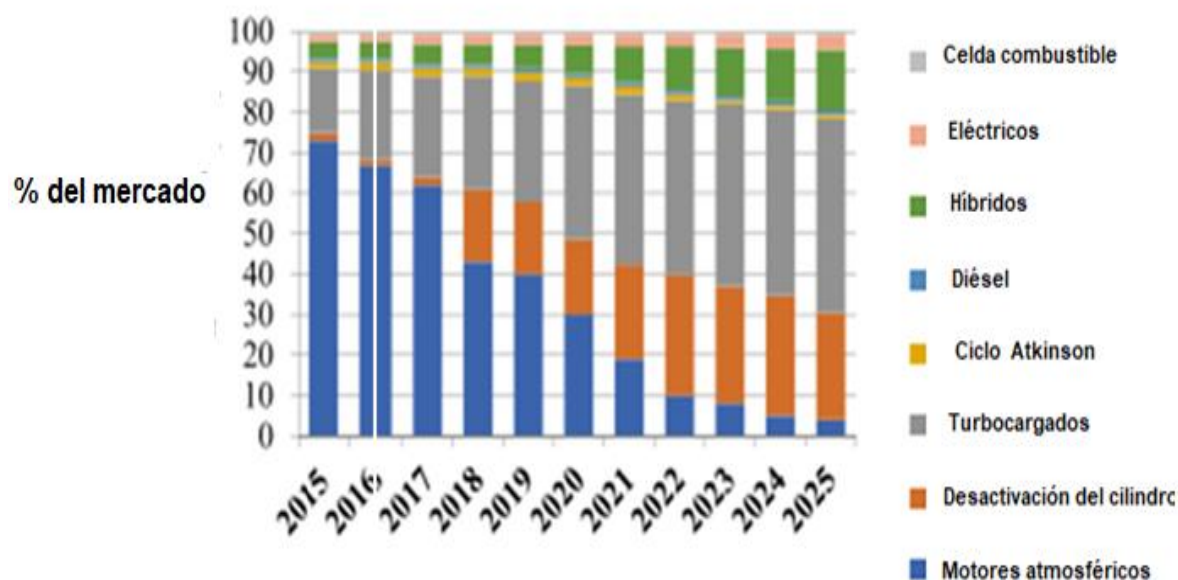


Figura 2. Proyección de los cambios en la estructura de venta para nuevos vehículos de pasajeros en USA por tipo de motor

De acuerdo con la experiencia internacional actual, existen tres maneras de emplear el etanol, en la cual las dos primeras opciones emplean etanol en concentraciones de 5 a 15% en peso sugeridas como gasolinas estándar y la tercera es la que usa concentraciones medianas y superiores de alcohol.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

El principal volumen de etanol consumido en el mundo es empleado para producir combustible para los vehículos a gasolina sin ninguna modificación en el motor. El máximo contenido de etanol en los diferentes países varía de 5 a 25%.

La máxima concentración de alcohol en la gasolina está limitada por los requerimientos de los fabricantes de automóviles, principalmente debido a su bajo valor del poder calorífico y la agresividad incrementada de las partes metálicas, elastómeros y plásticos del sistema de combustible (21). De acuerdo con la Renewable Fuels Association, más del 95 % de la gasolina consumida en USA contiene 10 % etanol (23). En 2010 la USEPA otorgó licencia para el empleo de E15 en vehículos a gasolina modelos 2007 y en 2011 amplió el uso a vehículos 2001-2006 (24).

La Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 prohíbe el uso de etanol en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), la Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG) y la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM). Pero se permite un nivel máximo de etanol anhidro en la gasolina de “5.8% como oxigenante en gasolinas Regular y Premium, en el resto del territorio nacional

Como lo indica la European Directive (25) y el estándar EN 228 (26), respecto a la calidad del combustible, hay disponible gasolina conteniendo 10% volumen de etanol desde 2015. Esta gasolina se vende en varios países tales como Finlandia, Alemania, Francia, Bélgica, Holanda y Bulgaria. Holanda ha llevado a cabo estudios del uso de combustible conteniendo 15 % volumen de alcohol hidratado (hasta 4% de agua) (27).

Aún más, la última sexta edición de la carta mundial de combustibles, por primera vez aprobó el empleo de etanol hasta un 22% (para gasolina de categoría 6 y RON entre 98 y 102) (28).

El promedio de E0, E5, y E10 en el mercado del 2016 en los países europeos es de 15.4%, 9.5% y 75% respectivamente (29) y el promedio de contenido de alcohol en los combustibles europeos es de 2.2 % volumen

El nivel de consumo de E85 en Europa es modesto comparado con USA (31). Una propiedad que distingue del E85 es el hecho de que su resistencia a las detonaciones no depende de la fracción de hidrocarburos empleada en su producción, ya sea para gasolina de bajo o alto octano. El número de octano de E85 de acuerdo con el método de investigación, usualmente es mayor de 100 y el de motor entre 85 y 93 unidades. Existen vehículos capaces de operar con E85 y con gasolina libre de etanol con número de octano de acuerdo con el método investigación de 92-95 (32-33).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En USA, combustibles E20, E30 y E40 se emplean oficialmente solo para vehículos FFV y su producción se lleva a cabo de acuerdo con la guía ASTM D7794, mezclando gasolina comercial con etanol o E85 directamente en la estación de servicio o la terminal de gasolina (34).

Propiedades del etanol como aditivo de gasolina

Las mezclas con etanol ofrecen ventajas significativas como son el incremento del RON de la mezcla y una mayor velocidad de flama. Estas propiedades del etanol ayudan en la combustión completa y reducen las emisiones vehiculares tales como los hidrocarburos, el monóxido de carbono y el material particulado.

El valor calorífico del etanol es de alrededor de dos tercios que tiene la gasolina. Esto indica que un incremento en el contenido del alcohol disminuirá el poder calorífico de la mezcla. Sin embargo, el etanol tiene un mayor índice de octano por lo que el motor puede operar en alta relación de compresión, sin detonaciones, lo cual incrementa considerablemente la eficiencia del motor.

El etanol tiene una mayor volatilidad que la gasolina por lo que tiende a incrementar las emisiones evaporativas al mezclarse a menos que la composición de la gasolina misma se cambie para contrarrestar dicho incremento en volatilidad.

Las emisiones de escape del CO disminuyen con E10 al compararse con la gasolina. Este efecto se debe esencialmente al oxígeno del combustible, lo cual también se observa con otros aditivos oxigenados. El efecto es más marcado con los vehículos viejos respecto a aquellos de control de circuito cerrado de la relación aire/combustible.

Las emisiones de NOx esencialmente son iguales entre E10 y gasolina, aunque el tema es todavía debatido. La emisión de hidrocarburos es menor aunque el efecto no es tan marcado como con el CO. El efecto más notable de la adición de etanol a la gasolina es el incremento en las emisiones de acetaldehído mientras que las de benceno (escape+ evaporativas), 1,3-butadieno y acroleína disminuyen con E10.

En Tailandia existe un programa para introducir combustibles con etanol (E20 y E40) para emplearse en vehículos especiales con sistemas flexibles de consumo de combustible (35-37).

En Brasil se ha aprobado el uso de combustibles de hasta 27% volumen en vehículos a gasolina sin modificaciones (39) incluyendo aquellos importados. En ese país el empleo de gasolinas con más de 15% pero menos de 30% etanol es una manera de incrementar los volúmenes de etanol empleados (40).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Dos de los estudios revisados (42-43) proveen una perspectiva de flotilla y mencionan que al investigar el despliegue de combustibles de alto número de octano, fue necesario considerar las cifras de eliminación de autos viejos, particularmente en lo referido a la concentración de etanol requerido.

Mezclas de alto contenido de etanol requieren en uso de vehículos que sean compatibles y las concentraciones de valores intermedio dependen de la compatibilidad de la flota vehicular, disponibilidad de etanol y la aprobación de las entidades reguladoras.

Ershov y colaboradores (38) han investigado el efecto de las mezclas de gasolina-etanol sobre la combustión, particularmente para el empleo de E30 y E85 en Rusia, en donde aún no se emplea combustibles con etanol. Ellos produjeron mezclas E30 y E85 basadas en gasolinas bases conteniendo fracciones de hidrocarburos de bajo octanaje al cual le incrementan el RON con el fin de satisfacer la demanda en su tiempo de mezclas gasolina-etanol.

Hirshfeld y colaboradores (44) han reportado los números de octano de compuestos oxigenados en el pool de gasolina americana. Los valores del método de investigación para producir E20 y E30 fueron de 95 y 97, respectivamente. Los valores de octano fueron empleados para modelar y evaluar los efectos en los costos de la refinación, emisión de CO₂ por el escape y el empleo de crudo.

El-Bassiouny y colaboradores (45-48) proponen el empleo de mezclas empleando fracciones de hidrocarburos de bajo octano obtenidos de nafta de coque, hidro craqueada y *straight run* nafta hidro tratada. Las muestras E2.5 y E5 dieron resultados satisfactorios de resistencia al detonaciones de acuerdo con las regulaciones europeas y el método de octano de investigación fue de 95 y 98 para E2.5 y E5, respectivamente.

Milovanoff y colaboradores (49) reemplazaron las gasolinas convencionales con E15-E30 . Se cuantificó los cambios en los volúmenes de combustible con las emisiones GHG entre 2018 y 2030 para la flotilla de vehículos ligeros en Canadá. Los resultados mostraron que los combustibles E10, E15 o E25 pueden disminuir el empleo de gasolina fósil en 12% para 2030, Al incorporar los parámetros de emisiones de escape en el modelo GHGneius, se muestra que las emisiones se reducen en 7.2 % asumiendo el empleo etanol proveniente de maíz y trigo, y de 13.4% si el etanol proviene de celulosa. El impacto del aumento en octano fue el responsable del 30% de la reducción de las emisiones.

Anderson y colaboradores reportaron que la E30 en USA puede elevar el número de octano de investigación de 92.5 a 98.5 y mejorar del desempeño de los vehículos en 5% (40). Un estudio del Oak Ridge National Laboratory reporta una reducción de las emisiones de gases invernadero entre 10% y 16% empleando E25 respecto a una gasolina E10 (50).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Castillo-Hernández P et al.(51) estudiaron mezclas gasolina Pemex y Magna con 10 y 15% de etanol mostrando que:

- ✓ El número de octano aumentó hasta en un 6.5% con la adición de etanol a 15% en volumen a la gasolina Magna.
- ✓ Así mismo, la presión de vapor aumentó en poco más de 50% al adicionar 10% de etanol a la gasolina Premium.
- ✓ La T50 disminuyó hasta en 20% aproximadamente. El rendimiento promedio del combustible expresado en km/L, con base en los datos de poder calorífico obtenidos, disminuiría hasta en un 8.1% en gasolina Magna oxigenada con etanol a 15%.
- ✓ En cuanto a las emisiones teóricas de CO₂, al reformular la gasolina Magna con etanol a 10% disminuirían en 7.2% y con etanol a 15% presentarían un decremento de 7.5%, con respecto a las de la gasolina sin etanol. Lo anterior sin tomar en consideración el CO₂ liberado por la combustión del etanol.

Salazar et al. (52) reportan el comportamiento mezclas de gasolina de 91 octanos con contenidos de etanol de 10, 15, 20, 25 y 30 % volumen en desempeño y emisiones empleando un motor de cuatro cilindros de encendido por chispa. Las emisiones del motor, tanto de monóxido de carbono como de hidrocarburos no quemados, disminuyen gracias a la adición de etanol en la gasolina en todas las proporciones de mezcla analizadas; mientras que la emisión de dióxido de carbono aumenta, debido a la mejora en la relación aire/combustible y eficiencia térmica.

Los resultados mostraron que :

- ❖ La mezcla más potente y eficaz para realizar el trabajo es E30.
- ❖ La mezcla que requiere menor consumo de combustible es E20.
- ❖ Desde la mezcla E10 hasta E30 mejoran la eficiencia térmica del motor.
- ❖ Las mezclas que van de E5 a E50 mejoran los HC, CO, CO₂. Las mezclas utilizadas favorecen a la relación aire/combustible del motor.
- ❖ La estanqueidad y hermeticidad del motor se mantiene dentro de los parámetros de fábrica después de utilizar 10 mezclas diferentes de etanol-gasolina.

Truyen y colaboradores (53) estudiaron el desempeño de vehículos carburados y de inyección de combustible en dinamómetro. Los resultados mostraron que los carburados, empleando E10, E15 y E20, incrementaban potencia, reducían el consumo de combustible y significativamente la emisión de CO e HC, pero incrementaban NO_x. En los de inyección, las mezclas mencionadas no afectaban la potencia o el consumo de combustible, los HC y CO se reducían

con E10 pero incrementaban con E15 y E20, los NOx se incrementan para E10 y E15 pero disminuyen para E20, cuando se comparan con una gasolina base de RON 92.

Anderson y colaboradores (40) reportaron que cuando se expresan concentraciones volumétricas (como es el caso de la práctica industrial) la adición de una relativa cantidad pequeña de etanol (por ejemplo 10% volumen) añadida a una gasolina genera un incremento no lineal desproporcionado en el RON y MON, lo que produce que los números volumétricos de mezclado tengan un valor limitado para estimar el número de octano, muestran que el RON y MON se incrementan con el contenido de etanol de manera lineal al expresarse como concentraciones molares.

Amine y Barakat, (54) reportan un estudio sobre la adición de dimetil carbonato (DMC) a mezclas conteniendo 10% etanol en gasolina. Concluyen que la volatilidad no cambia con la adición del DMC pero el índice de octano se incrementa en 4 puntos del RON, por lo que sugieren que el DMC es un incrementador de octano ambientalmente amigable para el E10 con lo cual se evitan las dificultades de emplear concentraciones mayores de etanol [54].

En un estudio sobre la combustión empleando mezclas etanol/gasolina E5, E10, E15, E20 y E45% en un motor SI de cuatro tiempos, Elshenawy y colaboradores [55] mostraron que la eficiencia térmica aumentó para E20. La adición de etanol disminuye el consumo específico de combustible (kg/kW.hr) en 7.2% respecto a la gasolina. A 2500 rpm, disminuyen notablemente las emisiones de NOx, CO y HC , 3.3, 23.5 y 45% respectivamente respecto a la gasolina sin alcohol.

Toxicidad de las mezclas etanol/gasolina

De acuerdo con Mueller et al.(56),la combustión de la gasolina es una fuente de exposición a mezclas complejas de material particulado y otros contaminantes .Los estudios realizados en diversos países sobre la exposición humana a las emisiones de la combustión han identificado muchos compuestos mutagénicos y carcinogénicos (57). Particularmente los hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular (benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno) son fuente de emisiones de material particulado (PM).

Existe evidencia que indica que mezclar el etanol con la gasolina es benéfica dado que 1) el etanol no contiene aromáticos, por tanto su incorporación los disminuye por efecto de la dilución,2) dado que mayor número de octano que la gasolina con lo cual se mejora la eficiencia

energética ,3) altera la curva de destilación que conduce a un ajuste de las propiedades del combustible que reduce las emisiones de tóxicos (58). Muñoz et al. (59) han mostrado que el mezclado de gasolina con etanol reduce las emisiones genotóxicas : con E10 y E 85 se reduce el potencial genotóxico en 72 y 83%, respectivamente

Emisiones de aldehídos y otros tóxicos medidos en vehículos

Una de las preocupaciones en el uso de etanol es el aumento en la emisión de carbonilos, particularmente acetaldehído, de ahí que se resuman algunos resultados sobre dicho tema con resultados mixtos:

- **Knoll, et al. Effects of Intermediate Ethanol Blends on Legacy Vehicles and Small Non-Road Engines, Report 1 - Updated," 2009.**

Los autores emplean vehículos (1999-2007) ligeros a gasolina para evaluar las emisiones. El cambio estimado en emisiones se compara contra un combustible E0, las observaciones estadísticamente significativas se resumen a continuación (los NOx no muestran un cambio significativo).

		E10	E15	E20
NMHC	(%)	-12.04	-11.49	-15.13
CO	(%)	-14.98	-15.11	-12.31
Acetaldehyde	(mg/mi)	0.38	0.7	0.81
Formaldehyde	(mg/mi)	0.11	0.14	0.11
Fuel Economy	(%)	-3.68	-5.34	-7.71

- **Karavalakis, et al. Impacts of ethanol fuel level on emissions of regulated and unregulated pollutants from a fleet of gasoline light duty vehicles, Fuel, vol. 93, pp. 549-558, 2012.**

El estudio emplea 7 vehículos 1984-2007 evaluados en dinamómetro empleando el protocolo FTP-75. Se usa un combustible de certificación con 11% MTBE (CARB 2), uno con 5.7 % EtOH (CARB 3) y cuatro combustibles gasolina/etanol al 10, 20, 50 y 85% del alcohol.

Los resultados se comparan con la gasolina de 11% MTBE. En general los HCT y los no metánicos así como el CO dan resultados menores en las mezclas con etanol, los resultados de NOx fueron mixtos sin significancia estadística. A continuación se muestran los resultados de las gasolinas E10 y E20 respecto a los tóxicos señalados.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

		E10	E20
Benzene	2007 Chevy Silverado FFV	+1%	-1%
1,3 Butadiene	1996 Honda Accord	-31%	-50%
1,3 Butadiene	2007 Chevy Silverado FFV	-29%	-62%
Acetaldehyde	1996 Honda Accord	71%	202%
Acetaldehyde	2007 Chevy Silverado FFV	-39%	+/-0%
Formaldehyde	2007 Chevy Silverado FFV	-44%	-36%

- **SAE 920326 “Effects of oxygenated fuels and RVP on automotive emissions-Auto/Oil Air Quality Improvement Program”.**

El estudio obtiene los resultados que se muestran a continuación para gasolina E10 respecto a E0 en vehículos viejos

Table 16: SAE 920326 Emissions Factors

Tailpipe Toxins	% vs E0
THC Total	-4.9
NMHC	-5.9
CO	-13.4
NOx	5.1
Benzene	-11.5
1,3 -butadiene	-5.8
Formaldehyde	+19.3
Acetaldehyde	159

- **Zhang, et al. An assessment of how bio-E10 will impact the vehicle-related ozone contamination in China. Energy Reports,6 (2020) 572-81**

Los autores estudian las emisiones de escape y las evaporativas de compuestos carbonílicos con tres vehículos certificados China-4 empleando dos combustibles E10 y una gasolina del mercado que no contiene oxigenado. Los carbonilos son mucho menores que el total de volátiles entre los que se encuentran nuevamente los aromáticos.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Los autores calculan el potencial a la formación de ozono (OFP) para las emisiones evaporativas y las del escape que se muestran a continuación, ambas en miligramos de ozono por kilómetro recorrido

The OFPs of the evaporative and tailpipe emissions.

OFP	Evaporative (mgO ₃ /test)			Tailpipe (mgO ₃ /km)		
	Gasoline	E10(A)	E10(B)	Gasoline	E10(A)	E10(B)
Carbonyls	102.66	124.95	108.36	4.81	5.67	7.09
VOCs	1291.68	1619.76	1077.33	166.93	74.13	109.25
CO	-	-	-	36.18	29.87	31.88
Total	1394.34	1744.71	1185.69	207.92	109.67	148.22

Los autores argumentan que si un vehículo de pasajeros recorre un promedio de 73 km/día, entonces las emisiones de escape dominarán el potencial a la formación de ozono (OFP) en un 90%, por lo que la aplicación de E10 sería beneficiosa para reducir la contaminación de ozono ya que la disminuiría entre 30-40%.

Ahora bien, el promedio de 73 Km/día puede ser muy grande en ciudades más pequeñas en donde el recorrido vehicular es menor, por lo que se aumenta la significancia de las emisiones evaporativas en el valor global de OFP. De acuerdo con la tabla anterior se puede calcular que el uso de E10 es válido para recorridos mayores a 4 km/día.

- **Environmental Canada. ERM REPORT # 04-27 B. Emissions from 4 Different Light Duty Vehicle Technologies Operating on Low Blend Ethanol Gasoline.**

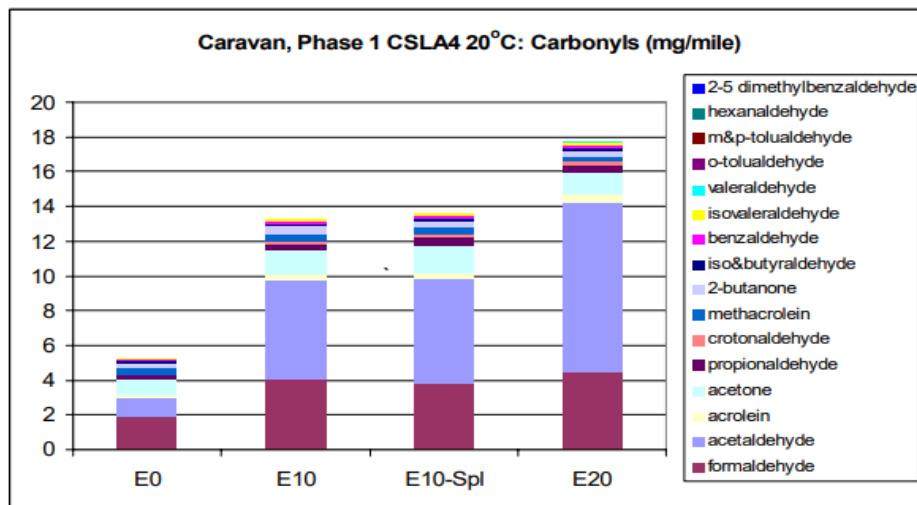
Se emplean 4 vehículos de diferente tecnología 1998-2003, usan el FTP 75 con una gasolina sin etanol, otra al 10% y al 20% y una cuarta al 10% splash blend. Se concluye que:

- ✓ Se observan diferencias en las emisiones debidas fundamentalmente al ciclo de manejo que involucra el arranque en frío, en los ciclos subsecuentes ya estabilizado el vehículo, las diferencias son mínimas

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

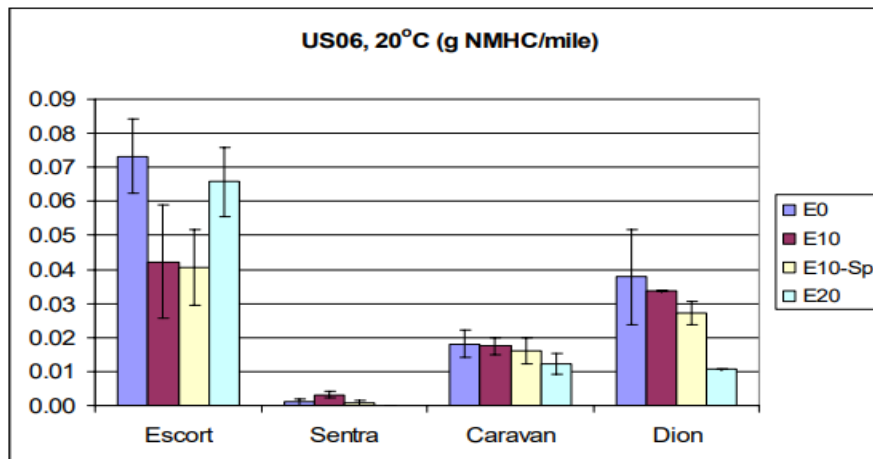
- ✓ E10 provoca disminución de CO y aumento de NOx para todos los vehículos tanto durante el arranque en frío como la fase estabilizada al compararse con la gasolina sin alcohol. Los hidrocarburos totales también disminuyen en los vehículos de inyección directa (GDI) y aumentan en los de inyección multipuerto (MPFI) aunque los valores no siempre son estadísticamente significativos.
- ✓ La presencia de etanol aumenta las emisiones de formaldehído para todos los vehículos durante el arranque en frío y una vez estabilizado, los incrementos no son estadísticamente significativos, pero sí lo son para el aumento de acetaldehído en el arranque en frío y no significativos una vez estabilizado.
- ✓ El etanol no afecta la reactividad específica o el potencial a la formación de ozono de los autos MPFI, en los GDI disminuye la reactividad y el potencial de ozono de los gases de escape.

El ejemplo siguiente ilustra los valores de carbonilos en miligramos por milla para uno de los vehículos

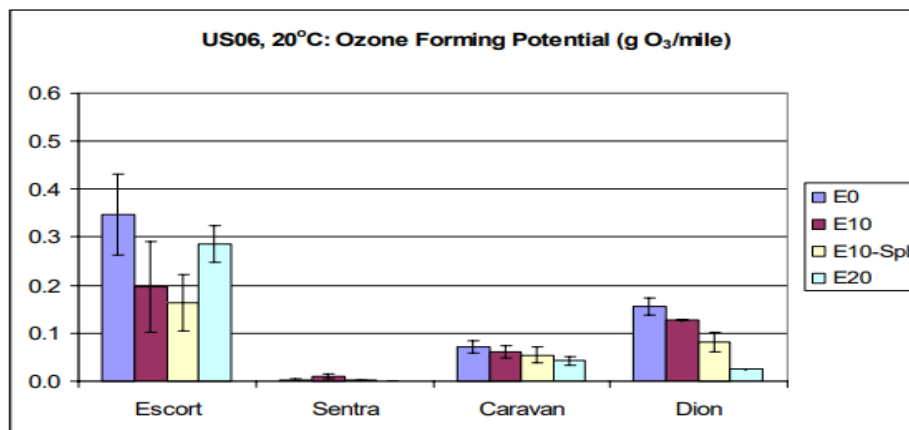


que se compara a la emisión, por ejemplo, de hidrocarburos no metánicos de los cuatro vehículos reportados en gramos por milla en la figura siguiente:

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales



En la gráfica siguiente se calcula el potencial a la formación de ozono por vehículo para cuatro combustibles estudiados. La formación potencial de ozono es mayor para la gasolina que no contiene etanol en por lo menos tres de los cuatro vehículos



- **Stein et al. SAE in Int.J.Engines, 6, 2013** mencionan que el etanol generalmente disminuye el 1,3 butadieno y el benceno e incrementa los aldehídos, pero el resultado de la sumatoria de los factores de riesgo al cáncer de dichos tóxicos da como resultado un riesgo al cáncer reducido

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

- **Unnasch et al. Refinement of Selected Fuel-Cycle Emissions Analyses; Final Report; Prepared for California Air Resources Board; April 20, 2001.**

La adición de etanol reduce las emisiones del motor de benceno y butadieno pero incrementa las de acetaldehído y formaldehído. Sin embargo cuando se analizan los niveles relativos de toxicidad, el butadieno y el benceno tienen un mayor peso en el resultado por lo que la suma de los cuatro tóxicos es menor en el caso del etanol

A continuación se enlistan los factores de riesgo relativo de los cuatro tóxicos, como se observa el butadieno y el benceno tienen valores mayores que los de los carbonilos.

Toxic Air Contaminant	Relative Potency
benzene	0.17
acetaldehyde	0.016
formaldehyde	0.035
1,3 butadiene	1

García et al. Air emissions scenarios from ethanol as a gasoline oxygenate in Mexico City Metropolitan Area. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14,2010,3032

Los autores emplean un modelo de planeación Long-Range Energy Alternatives para simular las emisiones atmosféricas acumuladas del 2002-2030 de una gasolina MTBE al 5% volumen comparadas con una gasolina E6 y otra E10, la tabla muestra los resultados.

	Accumulated emissions (thousand tonnes)		
	MTBE5	E6	E10
CO	82,275	79,479	75,009
THC	8,453	8,352	8,333
NOx	3,461	3,453	3,449
SO ₂	82.5	79.2	80.4
PM10	66.98	67.07	67.42
Benzene	229.1	208.3	207.7
Formaldehyde	76	67	65
Acetaldehyde	25	39	55
1,3-Butadiene	30	28	27
Sub-total (criteria and toxic)	94,698	91,774	87,294
CO ₂	1,731,474	1,658,978	1,599,921
Total	1,826,172	1,750,752	1,687,215

Referencias

- [1] H. Zhou, C. Tao, Effects of annular N₂/O₂ and CO₂/O₂ jets on combustion instabilities and NO_x emissions in lean-premixed methane flames, *Fuel* 263 (2020),
- [2] S. Zhu et al. NO emissions under pulverized char combustion in O₂/CO₂/H₂O preheated by a circulating fluidized bed, *Fuel*. 252 (2019) 512–521.
- [3] X. Duan et al. Experimental investigation of the effects of injection strategies on cycle-to-cycle variations of a DISI engine fueled with ethanol and gasoline blend, *Energy*. 165 (2018) 455–470.
- [4] Attia, et al. The effect of castor oil methyl ester blending ratio on the environmental and the combustion characteristics of diesel. *Sustain. Energy Technol. Assess.* 42 (2020)
- [5] X. Duan et al. Influence of single injection and two-stagnation injection strategy on thermodynamic process and performance of a turbocharged direct-injection spark-ignition engine fueled with ethanol and gasoline blend, *Appl. Energy* 228 (2018) 942–953,
- [6] Thiagarajan, et al. Comparative analysis of various methods to reduce CO₂ emission in a biodiesel fueled CI engine, *Fuel*. 253 (2019) 146–158,
- [7] Ershov et al. Hybrid low-carbon high-octane oxygenated gasoline based on low-octane hydrocarbon fractions, *Sci. Total Environ.* 142715 (2020),
- [8] Duan, et al. A review of controlling strategies of the ignition timing and combustion phase in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine, *Fuel*. 285 (2021) 119142,
- [9] Zhu, et al. Experimental study on combustion and emission characteristics of turbocharged gasoline direct injection (GDI) engine under cold start new European driving cycle (NEDC), *Fuel*. 215 (2018) 272–284,
- [10] The International Council on Clean Transportation Report, CO₂ Emission Standards for Passenger Cars, and Light-commercial Vehicles in the European Union, 2019.
- [11] P. Mock, January 2019 CO₂ Emission Standards for Passenger Cases and Light Commercial Vehicles in the European Union, 2021.
- [12] Alabas, et al. Experimental investigation of the oxygen enrichment in synthetic gases flames, *Fuel* 270 (2020),

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

[13] Abdellatief, et al. Maximizing the Quality and Quantity of Gasoline Produced from Natural Gas Condensate. 4th (ICAFEE), Feng Chia University, Taichung, Taiwan, 2019, p. 406.

[14] M.A. Ershov et al. Novel strategy to develop the technology of high-octane alternative fuel based on low octane gasoline Fischer-Tropsch process, Fuel. 261 (2020) 116330, <https://doi.org/10.1016>

[15] M.A. Ershov et al. Discovery of a high-octane environmental gasoline based on the gasoline Fischer-Tropsch process, Energy Fuel 34 (2020) 4221–4229,

[16] El-Sawy, et al. Co-hydroprocessing and hydrocracking of alternative feed mixture (vacuum gas oil/waste lubricating oil/ waste cooking oil) with the aim of producing high quality fuels, Fuel. 269 (2020).

[17] <https://www.nhtsa.gov/laws-regulations/corporate-average-fuel-economy>. 2024.

[18] Sakthivel, et al. Experimental study on unregulated emission characteristics of a two-wheeler with ethanol-gasoline blends (E0 to E50), Fuel. 262 (2020)

[19] M. Del Pecchia, et al., Gasoline-ethanol blend formulation to mimic laminar flame speed and auto-ignition quality in automotive engines, Fuel. 264 (2020) 116741,

[20] Fuel Ethanol: Industry Guidelines, Specifications, and Procedures. Renewable Fuels Association. RFA Publication # 960501, October 2005

[21] U.S. Department of Energy, Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E85 and Other Ethanol-Gasoline Blends Disclaimer, 2016.

[22] N. Koehler, et al., 2019 Ethanol Industry Outlook RFA Board of Directors, 2019.

[23] <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=26092>. 2020.

[24] https://www.afdc.energy.gov/fuels/ethanol_e15.html. 2020, (n.d.).

[25] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A31998L0070>. 2020.

[26] ECS, EN 228:2012 + A1:2017 Automotive fuels – Unleaded Petrol – Requirements and Test Methods, 2017.

[27] P. Fenton, E. Sunnerstedt, The BEST Experiences with Bioethanol Cars - BEST WP1 Cars Final Report, 2010.

[28] ACEA; Alliance; AMA; JAMA, World-wide fuel charter, Fuel 81 (2002) 0–50.

[29] G. Mellios, C. Kouridis, Fuel Quality in the EU in 2016, 2018, <https://doi.org/10.2800/224432>.

[30] https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/fuel_en. (n.d.).

[31] www.ethanolrfa.org/2017/10/rfa-data-more-than-4000-u-s-stations-offering-e85/. 2020.

[32] Thomas, et al. Effects of High-Octane Ethanol Blends on Four Legacy Flex-Fuel Vehicles, and a Turbocharged GDI Vehicle. <http://www.ntis.gov/help/ordermethods.aspx%0A> 2015.

[33] Ershov et.al., Chemmotological requirements of E30 and E85 bioethanol fuels and their potential uses, Chem. Technol. Fuels Oils 51 (2015) 438–443,

[34] ASTM, D7794 Standard Practice for Blending Mid-Level Ethanol Fuel Blends for Flexible-Fuel Vehicles with Automotive Spark-Ignition Engines, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.

[35] Ershov, et. al. Development of E30 bioethanol fuel composition based on low-octane fractions of exhaustive hydrocarbon feedstock processing, Chem. Technol. Fuels Oils 52 (2016) 241–249, <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0699-9>.

[36] Ershov, et al. Results of E30 bioethanol fuel tests in a full-scale injection engine vis-A-vis standard gasolines, Chem. Technol. Fuels Oils 53 (2017) 297–307, <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0806-6>.

[37] Santella, et al. Thailand Biofuels Annual 2014, in: Glob. Agric. Inf. Netw. TH9047, 2014, pp. 1–11.

[38] Strekalina et al. Prospects of bioethanol fuels E30 and E85 application in Russia and technical requirements for their quality, Renew. Sust. Energy Rev. 66 (2016) 228–232, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.054>.

[39] Pinto, V.S., Use of ¹H nuclear magnetic resonance and chemometrics to detect the percentage of ethanol anhydrous in Brazilian type C premium gasoline, Fuel. 276 (2020)

[40] Anderson, et al., High octane number ethanol–gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States, Fuel. 97 (2012) 585–594.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

[41] Global agricultural information network (GAIN) report, Brazil biofuels annual 2018” [Online]. Available: https://gain.fas.usda.gov/Recent_GAIN_Publications/Biofuels_Annual_Sao_Paulo_ATO_Brazil_8-10-2018.pdf, 2018.

[42] Speth, et al. Green, Economic and environmental benefits of higher-octane gasoline, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 6561–6568.

[43] Argonne National Laboratory, Well-to-Wheels Greenhouse Gas Emissions Analysis of High-Octane Fuels with Various Market Shares and Ethanol Blending Levels, 2015.

[44] Hirshfeld, et al. Refining economics of U.S. gasoline: Octane ratings and ethanol content, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 11064–11071, <https://doi.org/10.1021/es5021668>.

[45] EL-Bassiouny, et al.- Maximize the production of environmental, clean, and high-octane number gasoline-ethanol blends by using refinery products, Int. J. Sci. Eng. Res. 6 (2015) 1792–1803.

[46]. Abdellatief, et al. An Environmental Gasoline: Enhancing the Properties of the gasoline Through Modified Blending Operations; LAP LAMBERT, Academic Publishing, 2015, pp. 1–120.

[47] EL-Bassiouny, et al. Upgrading the commercial gasoline A80 by using ethanol and refinery products, Int. J. Sci. Eng. Res. 6 (2015) 405–417.

[48] Abdellatief, T.M.M. Enhancing the Properties of Egypt Gasoline through Modified Operations, Master Thesis, Minia University, Egypt, 2015.

[49] Milovanoff, et al. Well-to-wheel greenhouse gas implications of mid-level ethanol blend deployment in Canada’s light-duty fleet, Renew. Sust. Energ. Rev. 131 (2020) 110012,

[50] T. Theiss, et al., Summary of High-octane, Mid-level Ethanol Blends Study, 2016.

[51] Castillo-Hernández et al. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diésel mexicanos reformulados con Etanol. Ingeniería Investigación y Tecnología, volumen XIII (número 3), (2012), 293-306

[52] Salazar, L. .Comportamiento de mezclas Gasolina-Etanol, en un motor de encendido por chispa y sus efectos en las emisiones -Departamento de Investigación, Laboratorio de Motores, RECOPE, Costa Rica. . 13/4/2018

[53] Truyen, et al. Influence of e10, e15 and e20 fuels on performance and emissions of in-use gasoline passenger cars. ASEAN Engineering Journal Part C, Vol. 4 No 2.

[54] Amine, A., Barakat, Y. Effect of dimethyl carbonate addition on ethanol–gasoline fuel blend. Nature Scientific Reports (2023) 13:14551.

[55] Elshenawy et al. Modeling of combustion and emissions behavior on the effect of ethanol–gasoline blends in a four stroke SI engine. Advances in Mechanical Engineering 2023, Vol. 15(3) 1–16

[56] Mueller et al. An Assessment on Ethanol-Blended Gasoline/Diesel Fuels on Cancer Risk and Mortality. Int. J. Environ. Res. Public Health 2021, 18, 6930

[57] Lewtas, et al. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. Mutat. Res. 2007, 636, 95–133.

[58] Stein, R.; Anderson, J.; Wallington, T. An Overview of the Effects of Ethanol–Gasoline Blends on SI Engine Performance, Fuel Efficiency, and Emissions. SAE Int. J. Engines 2013, 6, 470–487.

[59] Muñoz et al. Bioethanol Blending Reduces Nanoparticle, PAH, and Alkyl– and Nitro–PAH Emissions and the Genotoxic Potential of Exhaust from a Gasoline Direct Injection Flex–Fuel Vehicle. Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 11853–11861.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

2.1. Estrategia del Gobierno de México para la Transición en Promover el Uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios y Plan de Sostenibilidad de PEMEX

Por considerarlo de interés, a continuación se describe el informe de la Secretaría de Energía quien publicó el 23 de enero de 2024 en el Diario Oficial de la Federación la actualización de la **Estrategia de Transición para Promover el Uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios**.

Desde la publicación de la Ley de Transición Energética (LTE) en 2015 se estableció que la Estrategia de Transición para Promover el Uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios (Estrategia) sería el instrumento rector de la política nacional en materia de obligaciones de energías limpias, aprovechamiento sustentable de la energía y mejora de la industria eléctrica en el mediano y largo plazo.

Entre los objetivos de dicho instrumento se encuentran: a) el establecer las metas y la hoja de ruta para la implementación de dichas metas; b) fomentar la reducción de emisiones contaminantes originadas por la industria eléctrica; y c) reducir, bajo criterios de viabilidad económica, la dependencia del país de los combustibles fósiles como fuente primaria de energía.

Sector transporte

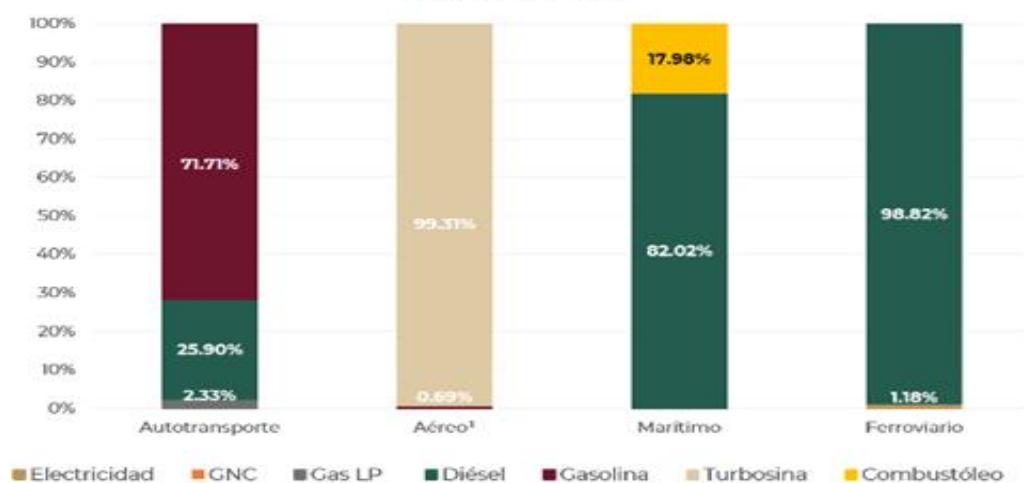
El consumo de energía del sector transporte está relacionado con el crecimiento económico, el crecimiento poblacional y el aumento en las necesidades de movilidad, tanto de pasajeros como de mercancías en diferentes modalidades. Además, este sector se ha caracterizado históricamente por ser el más importante consumidor de energía en los usos finales. Este consumo se divide en cuatro modos o subsectores: autotransporte, ferroviario, marítimo y aéreo.

Durante el periodo de 2016 a 2021 ha representado entre el 46.84% y el 51.98% del consumo final de energía, e incluye a la demanda energética de los vehículos de motor que circulan dentro del territorio nacional y que son necesarios para el traslado de personas y bienes por tierra, aire y agua.

En el periodo de análisis, se observó un estancamiento, una contracción y una recuperación del consumo de energía del sector. El estancamiento se presentó durante 2019, donde la modalidad de autotransporte tuvo caídas considerables en los consumos de gasolinas y diésel.

En el año 2020, hubo una disminución significativa en el consumo, atribuible al confinamiento por la pandemia de COVID-19, lo que provocó una reducción en los traslados y viajes. Posteriormente se presentó una recuperación de consumo de energía del sector hacia el año 2021 (**Fig. 1**).

FIGURA 1 PARTICIPACIÓN PORCENTUAL DE COMBUSTIBLES DEL SECTOR TRANSPORTE POR MODALIDAD EN 2021



¹En transporte aéreo se incluye un consumo mínimo de gasolina.

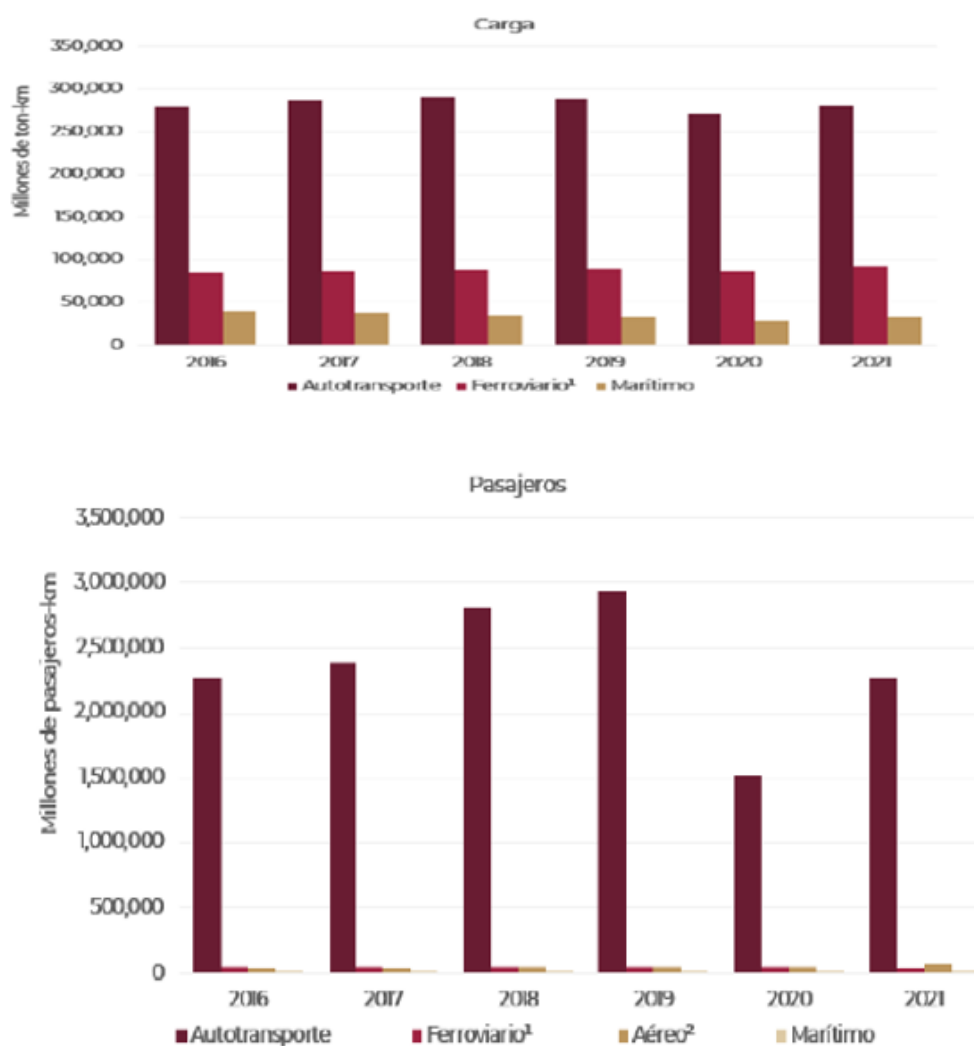
Los efectos en la actividad originados por el confinamiento de la pandemia de COVID-19 se pueden cuantificar en las cuatro modalidades del sector transporte, incluso distinguiendo los segmentos de pasajeros y carga (mercancías). Esta separación es esencial para explicar las diferentes caídas del consumo de energía que se presentaron en las modalidades durante este periodo del análisis.

Para lo anterior, se utilizan los indicadores de pasajero por kilómetro recorrido (pasajero-km) y tonelada por kilómetro transportada (ton-km). En México, es notable el predominio de la actividad de transporte de carga y pasajeros a través de carreteras.

En este sentido, es importante destacar que el transporte de pasajeros por carretera experimentó una disminución del 48.1% entre 2019 y 2020, mientras que el transporte de carga por carretera se redujo en un 6.3% durante el mismo periodo (**Fig. 2**).

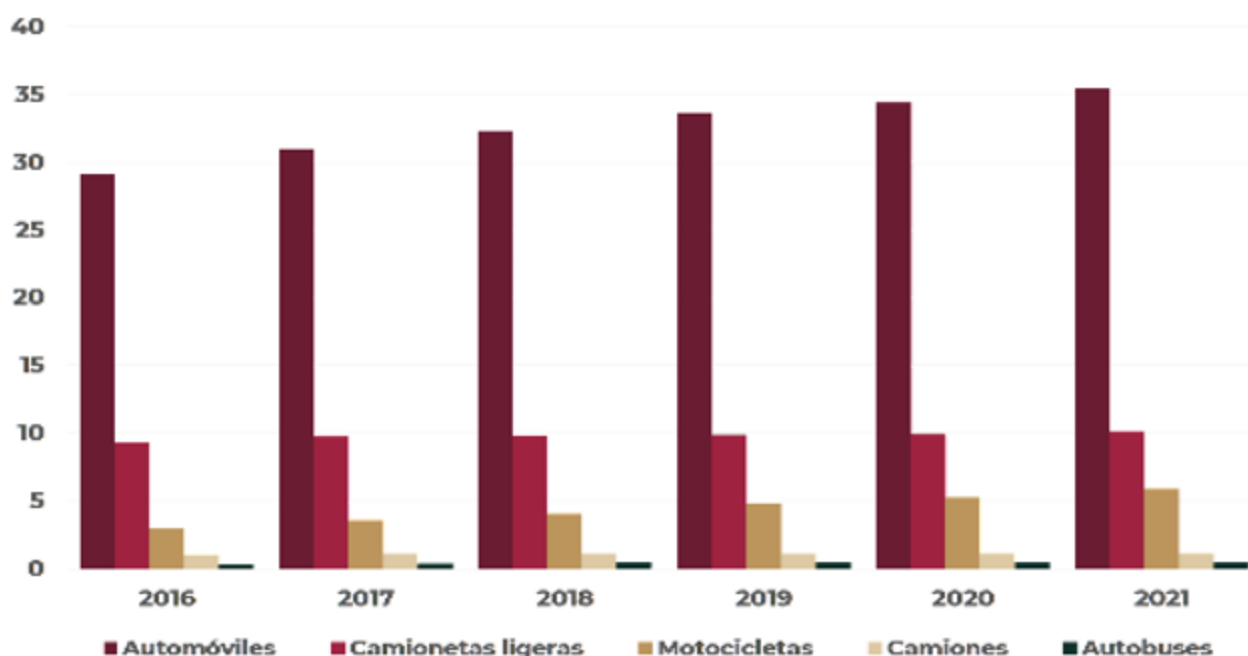
Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

FIGURA 2 Distribución de carga y pasajeros transportados por modalidad en México, 2016-2021



Pese a lo anterior, la tendencia al incremento del número de vehículos automotores continuó durante el periodo de análisis. Entre 2016 y 2021, la flota vehicular ha crecido a ritmo de 5.8% anual (**Fig. 3**).

**FIGURA 3 Evolución del parque vehicular en circulación 2016-2021
(Millones de vehículos)**



FUENTE: Conuee con información del INEGI.

Ahorro y uso eficiente de energía

Este conjunto de acciones se lleva a cabo en cinco sectores:

- Transporte
- Industria
- Edificaciones
- Servicios públicos municipales
- Agroindustria

Es necesario acelerar y dirigir esfuerzos de eficiencia energética nacional hacia los sectores transporte e industria, para estar en condiciones de cumplir con las metas establecidas, ya que éstos permitirán alcanzar 84% de la reducción del consumo final de energía hacia 2050, además de mantener vigentes las políticas actuales de eficiencia energética dirigidas a cambios tecnológicos de equipos del sector residencial y comercial-servicios.

Asimismo, se tiene en cuenta una marcada tendencia hacia la electrificación, ya que la electricidad es la forma de energía más fácil de controlar, transportar y distribuir; también es la más limpia en el punto de uso respecto a otros energéticos, por lo que será uno de los factores de cambio que más contribuya a la transición energética y mitigación del cambio climático a nivel nacional e internacional.

Transporte

El sector transporte, que es el mayor consumidor de energía a nivel nacional con el 46% del consumo energético final, es clave en el cumplimiento de metas de largo plazo en la transición energética. La evolución de este sector está determinada por la innovación tecnológica y la electrificación de procesos.

Sin embargo, la electrificación del transporte no está relacionada sólo con el cambio tecnológico de los vehículos, sino también con la adaptación y crecimiento organizado de las ciudades, necesarios para una reducción en la emisión de CO₂, y necesarios para el robustecimiento de las redes públicas de transporte y formas de movilidad alternativas (ej. Bicicleta).

Dada la complejidad y la gran variedad de factores que afectan al transporte, se establecen tres líneas generales de acción para la transición tecnológica y energética de este sector (Tablas 1-4):

- En tecnologías vehiculares eficientes.
- En infraestructura que facilite la integración de diversas modalidades de transporte.
- En urbanización, planeación de las ciudades y reducción de la necesidad de movilidad.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Acciones en tecnologías vehiculares eficientes

Categorías	Líneas de Acción
Regulaciones y política pública	· Ampliar y fortalecer las NOMs de rendimiento mínimo de combustible para todos los vehículos automotores.
	· Ampliar y fortalecer las NOMs de calidad de combustibles de forma responsable y que permita una transición ordenada al uso de tecnologías y combustibles más limpios.
	· Fortalecer la regulación del tránsito vehicular con base en rendimiento de combustibles.
	· Fortalecer la política fiscal considerando las externalidades de los combustibles fósiles utilizados en el transporte.
	· Promover el uso de vehículos híbridos, eléctricos y con tecnologías eficientes.
Capacidades técnicas y recursos humanos	· Desarrollar programas de preparación de especialistas en eficiencia energética asociados a la manufactura en el sector.
Mercados y financiamiento	· Promover el establecimiento de programas de renovación del parque vehicular que incluyan el uso de vehículos híbridos, eléctricos, con tecnologías eficientes, y que consideren el reciclaje de componentes.
	· Promover un porcentaje de integración anual de parque vehicular eléctrico/híbrido
Investigación, desarrollo e innovación	· Desarrollar un mapa de ruta para la sustitución gradual del uso de combustibles fósiles por tecnologías vehiculares eficientes y más limpias.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

TABLA 2 ACCIONES EN INFRAESTRUCTURA QUE FACILITE LA INTEGRACIÓN DE DIVERSAS MODALIDADES DE TRANSPORTE.

Categorías	Líneas de Acción
Regulaciones y políticas públicas	- Promover programas obligatorios de sustitución del parque vehicular del transporte público por vehículos de alto rendimiento energético, incluyendo vehículos híbridos y eléctricos. - Desarrollar el marco regulatorio y normativo para la incorporación de infraestructura de carga de vehículos eléctricos al Sistema Eléctrico Nacional. - Desarrollar políticas y normatividad para el mejoramiento y aprovechamiento de la infraestructura para las diversas modalidades de transporte, buscando su integración con el acceso a nuevas tecnologías.
Instituciones	- Establecer un programa nacional de fortalecimiento de instituciones municipales encargadas de la movilidad urbana. - Fortalecer los esquemas de coordinación subnacional para facilitar la interconectividad del transporte público.
Capacidades técnicas y recursos humanos	- Desarrollar programas de innovación para la formación y capacitación de especialistas en la planeación, desarrollo y operación de sistemas de movilidad multimodal y promover la participación de personal calificado en los proyectos de electrificación del transporte y electromovilidad.
Mercados y financiamiento	- Promover el desarrollo de infraestructura para las diversas modalidades de movilidad.
Investigación, desarrollo e innovación	- Fortalecer la capacidad de centros de investigación para apoyar el desarrollo, innovación, seguimiento y evaluación de tecnologías y modelos de movilidad urbana.

Las líneas de acción en *cursivas* son aquellas líneas de acción que fueron actualizadas, o bien, fueron añadidas. Mayor detalle: Revisión de la Estrategia de Transición para Promover el Uso de

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

TABLA 3 ACCIONES EN URBANIZACIÓN, PLANEACIÓN DE LAS CIUDADES Y REDUCCIÓN DE LA NECESIDAD DE MOVILIDAD

Categorías	Líneas de Acción
Regulaciones y política pública	· Fortalecer la política de expansión vertical urbana y de movilidad multimodal.
Instituciones	· Diseñar e implementar programas de fortalecimiento de capacidades de diseño y gestión de acciones de reordenamiento urbano en los gobiernos subnacionales.
Capacidades técnicas y recursos humanos	· Desarrollar programas de formación de especialistas en la planeación, desarrollo y operación de planes y programas de reordenamiento urbano.
Mercados y financiamiento	· Desarrollar infraestructura de movilidad y programas de reordenamiento urbano.
Investigación, desarrollo e innovación	· Fortalecer la capacidad de los centros académicos y de investigación para el desarrollo, seguimiento y evaluación de programas de reordenamiento urbano.

TABLA 4 PRINCIPALES TECNOLOGÍAS EFICIENTES EN EL SECTOR TRANSPORTE

Tecnologías o enfoques sistemáticos	Grado de madurez	Tendencia de desarrollo	Costo de la tecnología		Nivel de uso de la tecnología	
	Global	Global	Local	Global	Local	Global
Mejoras motrices y de diseño aerodinámico	Alto	Rápida	Medio	Medio	Alto	Alto
Vehículos Flex-Fuel	Alto	Rápida	Bajo	Bajo	Bajo	Medio
Autos eléctricos e híbridos	Alto	Rápida	Alto	Alto	Bajo	Medio
Infraestructura para la movilidad	Alto	Lenta	Alto	Alto	Bajo	Medio
Sistemas de conducción inteligente	Bajo	Lenta	Alto	Alto	Nulo	Bajo

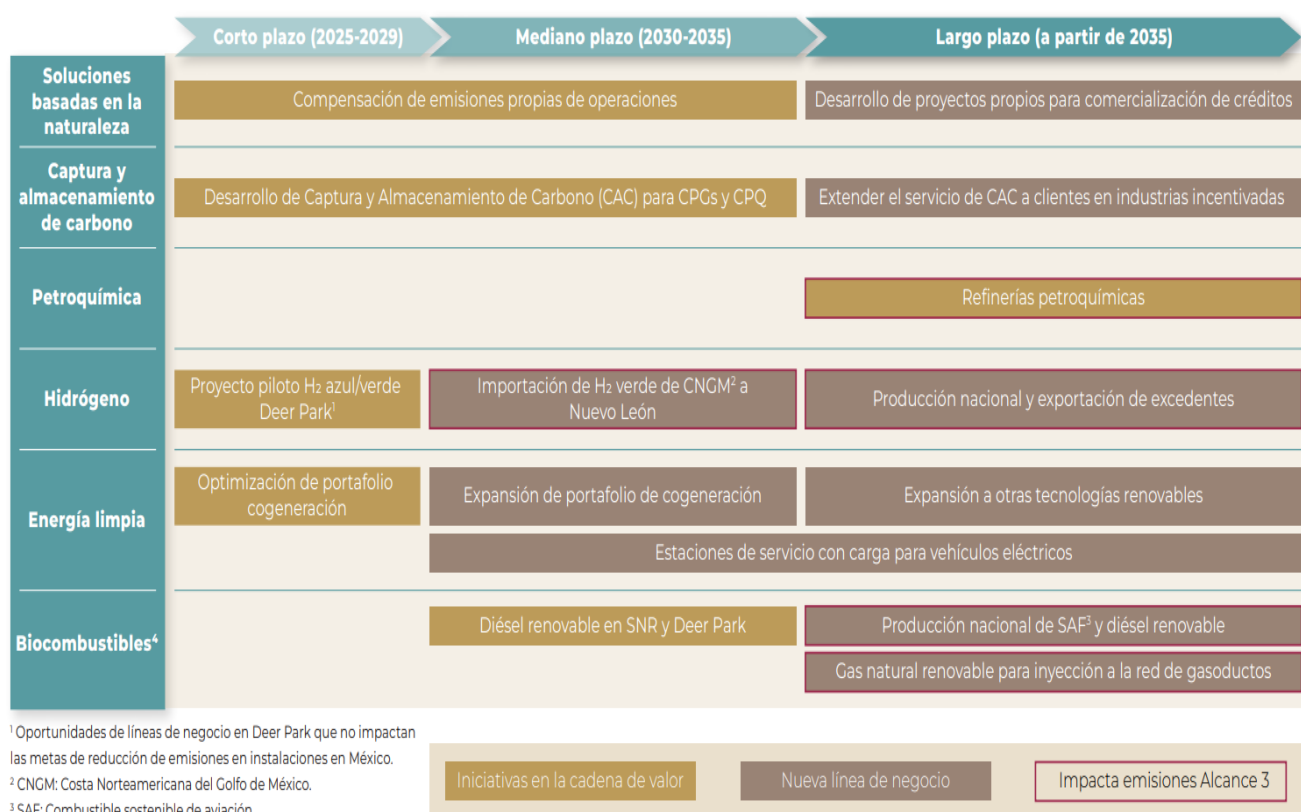
FUENTE: Conuee con información de IEA e IRENA.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

El Plan de Sostenibilidad de Petróleos Mexicanos presenta el enfoque de la estrategia de sostenibilidad de Pemex, en consonancia con documentos de divulgación de planes de sostenibilidad de empresas pares en la industria de petróleo y gas y entidades como bancos y empresas de clase mundial.

La estructura, contenido y alcance del Plan de Sostenibilidad refuerza el enfoque en materia de Sostenibilidad contenido en Plan de Negocios 2023-2027, atendiendo los temas relevantes (temas materiales) para los grupos de interés de Pemex, identificados a través de un Análisis de Materialidad que incluyó entrevistas y sondeos:

https://www.pemex.com/acerca/plan-de-sostenibilidad/Documentos/plan_sostenibilidad_pemex.pdf



Los temas principales y su alcance se muestran a continuación.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Temas	Alcance general
<u>1. Descarbonización y sustentabilidad del sector petrolero, eléctrico e industrial</u> <i>Crear soluciones tecnológicas para alcanzar las metas de descarbonización y los retos que implica la reducción de emisiones y gases de efecto invernadero.</i>	• Reducción de impacto ambiental de industria petrolera, eléctrica e industrial. • Reducción de consumo de energía fósil, combustibles con menor contenido de carbono. • Mezclado de biocombustibles a combustibles fósiles. • Uso de biocombustibles de manera sustentable.
<u>2. Químicos y materiales de bajo impacto ambiental</u> <i>Formulación y síntesis de químicos basados en materiales de base renovable que después de su aplicación se transformen en productos de degradación inocuos al medio ambiente.</i>	• Químicos y materiales para las operaciones de la cadena de valor del petróleo y para procesos de bioenergía. • Síntesis y caracterización • Diseño avanzado de químicos y materiales
<u>3. Captura, uso y almacenamiento de carbono</u> <i>Alternativas para almacenamiento de CO₂ y opciones para su uso tanto en la industria petrolera como otros sectores.</i>	• Desarrollo y asimilación de tecnología de CCUS • Adoptar tecnologías de captura, utilización y almacenamiento de CO₂ • Transformación de CO₂
<u>4. Uso de energías renovables para las operaciones de la cadena de valor de la industria petrolera, sector eléctrico e industrial</u> <i>Implementación de tecnologías basadas en energías renovables en las operaciones de la cadena de valor del sector petrolero, eléctrico e industrial para la generación de energía (eléctrica y térmica).</i>	• Bioenergía • Hidrógeno (azul y blanco) • Hidrógeno verde (acotado a actividades de vigilancia tecnológica) • Litio

2.2. Mezclas gasolina base conteniendo 3% volumen de alcohol. Comparación con mezclas conteniendo 6 y 10% volumen de etanol.

RESUMEN EJECUTIVO

Las mezclas con etanol en proporciones inferiores a 5% volumen han sido poco estudiadas. Pemex-Refinación solicitó al IMP realizar estudios para conocer en detalle el comportamiento de las propiedades de las gasolinas mezcladas con etanol en baja concentración, evaluar las ventajas y posibles riesgos que conllevaría cada una de ellas.

Para cumplir con el objetivo se llevó a cabo un protocolo de pruebas con las diferentes gasolinas formuladas en laboratorio, se prepararon las correspondientes mezclas con 1, 3, 6 y 10% volumen de etanol anhidro.

En todos los casos se realizaron las pruebas correspondientes de octanaje, volatilidad y tolerancia al agua. Al mezclar 1% volumen de etanol anhidro en los dos tipos de gasolina la mejora en el índice de octano no es significativa, debido a que el cambio observado se encuentra dentro de los límites de repetibilidad de la máquina (+/- 0.3), por lo que no se justificaría su uso como un componente que aporte octanaje en ambas gasolinas.

Respecto a la adición de 3% volumen de etanol, la gasolina Magna podría tener un incremento de una unidad de índice de octano y la gasolina Premium de alrededor de 0.7 unidades, lo cual en principio se considera marginal y de poco beneficio para la refinería, ya que implicaría ajustes similares a los que se realizarían para mezclas de mayor concentración de alcohol, así como la necesidad de recurrir a altas proporciones de gasolina de alto octano para compensar la pérdida de dicha propiedad.

En relación con la volatilidad, las mezclas presentaron el comportamiento característico de incremento en la presión de vapor que se observa cuando el etanol está presente en bajas concentraciones. Al adicionar 1% volumen de etanol a las gasolinas con clase de volatilidad AA y A, la presión de vapor se incrementa entre 0.4 y 0.5 lb/plg². Al aumentar la concentración entre 3 y 10% de etanol el incremento en la PV puede ser del orden de 0.6 a 0.75 lb/plg².

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Los resultados denotan que para cumplir con el límite de presión de vapor, la gasolina base tendrá que formularse con una PV más baja y tendrán que ser prácticamente la misma para las mezclas E3, E6 y E10. Por otra parte, la incorporación de etanol en concentraciones menores a 10% volumen no implicaría problemas de manejabilidad en los automotores debido a los cambios que se suscitan en los perfiles de destilación de las gasolinas.

Las mezclas con 6% de etanol estarán en la región de una fase si el contenido de agua en la mezcla se mantiene por debajo de 0.22%, en tanto que la mezcla E3 podrá alcanzar la región de dos fases si el contenido de humedad no fuera menor a 0.15%, cuando se encuentran a 30°C.

El rango de tolerancia al agua podría considerarse irrelevante, sin embargo, la humedad del ambiente que pudiera introducirse durante el transporte y almacenamiento de la gasolina en la estación de servicio podría hacer la diferencia entre una mezcla estable o la presencia de dos fases. La estabilidad de la mezcla E3 por la presencia de humedad estaría en mayor riesgo de separación de fases que si se utiliza la mezcla E6.

Los resultados evidencian que utilizar 1% y 3% de etanol anhidro en las gasolinas Pemex-Magna y Pemex-Premium no mejora significativamente su correspondiente índice de octano

La adición de etanol en concentraciones entre 1% y 3% volumen implicaría la remoción de compuestos ligeros en cantidades similares a las que se tendrían que eliminar para las mezclas con 6% o 10% de etanol.

Al ajustar la fórmula y mantener el combustible dentro de los límites de volatilidad que señala la normatividad, la refinería tendría una mayor pérdida en los volúmenes de producción de mezclas con 1 o 3% volumen de etanol, en comparación con las mezclas E6 y E10.

Antecedentes

Las acciones del Programa de Introducción de Bioenergéticos de la Secretaría de Energía tienen el propósito de brindar certidumbre para el desarrollo de la cadena de producción y consumo de biocombustibles. Así también buscan fomentar la investigación y obtener información para establecer y definir los requerimientos técnicos, operativos y financieros, para la instrumentación de los subsecuentes programas para la introducción de etanol en las gasolinas mexicanas [1-3]. Se estableció que el etanol se utilizaría primeramente en una concentración de 6% volumen en la gasolina para la zona metropolitana de Guadalajara. Sin embargo, el Gabinete Económico propuso iniciar con la mezcla de 3% volumen de etanol a partir del año 2012 en dicha zona, así como en las del Valle de México y Monterrey.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Es importante señalar que entre los países que utilizan etanol anhidro en sus gasolinas, la mayoría emplea comúnmente mezclas entre 5% y 10% volumen de etanol, y para ello cuentan con el respaldo de un importante número de estudios e información sobre el comportamiento de dichas mezclas, así como de su efecto en los materiales de los sistemas y equipos con que se ponen en contacto.

Por otro lado, son pocos los países que proponen el uso de concentraciones menores a 5% volumen de etanol y las referencias documentadas sobre experiencias previas en otros países son escasas. Asimismo, entre los aspectos a considerar sobre el uso de etanol, es necesario señalar que para su mezclado se debe diseñar una gasolina base distinta a la actualmente comercializada por Pemex.

En este sentido, algunos de los componentes que son actualmente considerados en la mezcla de gasolinas deberán ser eliminados o reducidos y podrán requerirse otros, dependiendo de los porcentajes de etanol utilizados y las características de la gasolina base.

Objetivo

Definir cuáles son las concentraciones de etanol que ofrecen mejoras significativas en las principales propiedades de las gasolinas y menores riesgos en su manejo por medio de la realización de ensayos de laboratorio.

Alcances

Realizar una recopilación y análisis de la experiencia internacional, así como de las ventajas y riesgos de utilizar mezclas gasolina-etanol en baja concentración.

Llevar a cabo pruebas de caracterización de gasolinas Pemex Magna y Pemex-Premium con las diferentes especificaciones de volatilidad, octanaje, composición y contenido de oxígeno (MTBE) previstas en la norma vigente, así como sus mezclas con etanol en baja concentración para definir el comportamiento en las propiedades.

Evaluar la estabilidad, tolerancia al agua y comportamiento de las mezclas gasolina-etanol en baja concentración.

Analizar las posibles necesidades de ajuste a las propiedades de la gasolina base para cumplir con la norma, considerando las concentraciones del esquema propuesto.

Experiencias internacionales en el uso de etanol combustible en bajas concentraciones.

La gasolina mezclada con 10% volumen de etanol (E10) y algunas otras con menor concentración de etanol se han utilizado en diversos países, teniendo como principal impulsor las crisis energéticas que ha padecido el mundo desde 1973.

La mezcla E10 se utiliza en la mayoría de los automotores modernos a gasolina, sin necesidad de realizar cambios en el sistema de combustible [4]. Otras mezclas gasolina-etanol comúnmente utilizadas son las denominadas E5 y E7. Estas concentraciones son generalmente seguras en automotores diseñados para utilizar únicamente gasolina.

La industria automovilística ha considerado la mezcla E10 como el modelo del máximo contenido a adoptar, sin necesidad de realizar modificaciones de materiales, componentes o recalibraciones del motor, con la recomendación expresa que sea un producto que cumpla con las especificaciones de calidad.

Asimismo, se han pronunciado porque el contenido de etanol en las gasolinas no vaya más allá de 10% volumen, y lo establecen claramente en el manual del propietario de los automóviles. Se prevé que dicha posición continuará vigente en tanto no se disponga de más información sobre el uso de gasolinas con concentraciones de etanol superiores a 10% volumen en los vehículos convencionales [5].

En Tailandia , por ejemplo, se pretende adoptar una mezcla con 20% de etanol. Como respuesta a estas tendencias, ya hay modelos comercializados en Tailandia, como el Ford Escape y el Ford Focus, compatibles con el E20. Ford reconoce que la experiencia acumulada en el mercado brasileño permitió desarrollar rápidamente las versiones para el mercado tailandés [6].

La USEPA autoriza el mezclado de etanol a un máximo de 10% volumen en la gasolina y hace excepciones en algunas localidades para permitir que la presión de vapor se incremente en 1 lb/plg² , respecto al máximo que señala la especificación [7] [8]

California maneja un esquema similar al programa federal para utilizar etanol en las gasolinas, fijando un contenido máximo de oxígeno de 3.5% peso; sin embargo, en invierno el mínimo requerido para ciertas áreas es de 1.8% peso de oxígeno (5.7% volumen de etanol).

Las estadísticas muestran que las concentraciones de etanol se encuentran predominantemente entre 5.7 y 7.7% volumen, en virtud de que los productores de gasolinas oxigenadas deben cumplir con los niveles de emisiones establecidas por el Modelo Predictivo CaRFG3 para evitar el incremento en la emisión de óxidos de nitrógeno y compuestos tóxicos.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

[9] .En Europa, el mayor interés para el uso de etanol en las gasolinas se dio a finales del 2001, como resultado de ciertos incentivos gubernamentales. La Comunidad Europea propone sustituir 10% de sus combustibles fósiles por renovables para el año 2020.

Hoy en día el uso de etanol no es obligatorio para los países que conforman la Comunidad Europea, pero han estandarizado en las especificaciones de las gasolinas que el máximo permitido es de 10% volumen. En general los países europeos que utilizan gasolinas oxigenadas con etanol emplean el máximo de 5% volumen que permitía la normatividad de 2003.

En Brasil, desde la década de 1980, la concentración de etanol anhidro en toda la gasolina comercializada en las gasolineras se mantuvo por encima del 20%. Actualmente se mezcla obligatoriamente entre 20 y 25% en toda la gasolina comercializada en el país y dicho contenido es regulado por el gobierno en función de la disponibilidad de etanol. En 1976 era obligatoria la adición de 5% de etanol en la gasolina y con ello se demostró que los automóviles más antiguos provistos de carburadores podían usar sin problemas una mezcla con 5% volumen de etanol. Este valor no podía ser superior, principalmente, porque esos automóviles tienen muchos componentes de aluminio, que pueden ser atacados por el etanol. [11]

El etanol anhidro en Brasil ha sido utilizado como mejorador de octano de la gasolina, lo cual permitió en una total sustitución del tetraetilo de plomo en 1989. Con la participación de la industria automotriz brasileña, que desarrolló el automóvil a alcohol, en 1979 se comercializó el primer automóvil E100.

En 2003 se inició la venta masiva de vehículos Total Flex y para 2008 el 90% de los automóviles producidos en Brasil eran flexibles. Dichos automotores pueden utilizar desde E25 hasta E100. [11] .

Recientemente, países como China,, Australia y Colombia, adoptaron la mezcla E10 como punto de partida para introducir el uso del etanol en los mercados. En esas concentraciones el etanol actúa como un mejorador del octano de la gasolina y reduce las emisiones contaminantes.

La experiencia de diversos países con el E10 permite afirmar que se puede introducir esta mezcla para abastecer el parque vehicular existente sin mayores modificaciones. Canadá inició en el presente año la adición de 5% volumen de etanol en la gasolina automotriz y se planea que el contenido suba a un 15% en el año 2015. [12].

En el **cuadro 4.1** se presenta una relación de los países que consumen gasolinas con etanol en baja concentración en el mundo.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 4.1 Mezclas de gasolina con etanol utilizadas en baja concentración en el mundo (E5 a E25) [11]

País	Mezcla	Reglamentación
Australia	E10	Opcional
Argentina	E5	Obligatorio (2010)
Brasil	E20-E25	Obligatorio
Canadá	E5/E10	Opcional
China	E10	Nueve provincias
Colombia	E10	Obligatorio ⁽¹⁾
Costa Rica	E7	Obligatorio
India	E5	Obligatorio ⁽²⁾
Jamaica	E10	Obligatorio
Nueva Zelanda	E10	Opcional
Paquistán	E10	Opcional
Paraguay	E12	Obligatorio
Tailandia	E10	Obligatorio
Austria	E10	Opcional
República Dominicana	E15	Obligatorio (2015)
Uruguay	E10/E5	Opcional/Obligatorio (2015)
Dinamarca	E5	Opcional
Finlandia	E5	Opcional
Francia	E10	Opcional
Suecia	E5	Obligatorio
Estados Unidos	E10	Obligatorio/Opcional ⁽³⁾
Indonesia	E3/E5	Obligatorio

⁽¹⁾En Colombia es obligatorio para ciudades con más de 500.000 habitantes.

⁽²⁾Se excluyen seis estados por indisponibilidad del producto y limitaciones en su distribución.

⁽³⁾ Obligatorio en 11 estados y en el resto es opcional.

Por otro lado, entre los países que utilizan o pretenden utilizar gasolina con concentraciones de etanol inferiores a 5% volumen se encuentra Irlanda, con un contenido máximo de 4.2% volumen, a partir de julio del presente año.

Taiwán especifica un contenido máximo de oxígeno en las gasolinas de 2.7% peso, pero limita el etanol a 3% volumen [13].

La productora nacional de hidrocarburos en Indonesia tiene registradas dos gasolinas con 3% volumen de etanol, pero para poder lograr los números de octano requeridos por la especificación y tener mayor tolerancia a la humedad, utiliza preferentemente las concentraciones de 5% y 9% volumen. Los proveedores privados de Indonesia utilizan 7% volumen de etanol en la gasolina. El uso no es generalizado, debido a que la industria del etanol se encuentra en desarrollo. [14] [15] [16]

Japón se comprometió en el Protocolo de Kioto a reducir 6% las emisiones de CO₂ para el año 2010. La estrategia incorporó la decisión de permitir el uso de 3% de etanol y 8% de ETBE como máximo en las gasolinas. En 2003 se aprobó la “Ley de Control de Calidad de las gasolinas y otros combustibles” para poder mezclar un máximo de 3% volumen de etanol en la gasolina (E3), teniendo en cuenta las preocupaciones de seguridad y los efectos ambientales. Irónicamente, a concentración de 3% volumen es ampliamente aceptado internacionalmente que las emisiones de CO₂ no se reducen. [17]

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Debido a que la industria petrolera japonesa insistió que los problemas de absorción de humedad y solubilidad en el agua exigen de inversiones adicionales en infraestructura para evitar la mezcla con agua en el proceso de distribución, se ha preferido la conversión del etanol a ETBE.

De acuerdo con fuentes de la industria petrolera, la alta humedad en Japón puede alcanzar las mezclas y causar la separación de fases si la humedad en la mezcla E3 excede las 1000 ppm. En tal sentido, decidieron que a partir del año 2010 iniciarían la introducción de ETBE en las gasolinas. [18].

Implicaciones técnicas del uso de etanol combustible en concentración menor a 5% volumen.

Cuando se mezcla el etanol a la gasolina resulta un nuevo combustible, con algunas características distintas del valor determinado por la ponderación directa de las propiedades de cada componente, a causa del comportamiento no lineal de ciertas propiedades.

Es necesario recordar que, mientras que el etanol es una sustancia química simple, la gasolina es siempre una mezcla con más de 200 diferentes especies de hidrocarburos derivados del petróleo. Los problemas energéticos globales, así como los ambientales locales, motivaron el desarrollo de automotores de menor consumo de combustible y bajas emisiones, con la consecuente demanda de gasolinas de mayor octanaje y sin plomo.

El etanol se ha empleado en las gasolinas desde 1970 como mejorador de octano, al aumentar la capacidad antidetonante, así como para atender a la política energética de reducir la dependencia de productos del petróleo [19].

Los principales cambios en las propiedades de las gasolinas debido a la adición de etanol incluyen: [20]

- Incremento en el número de octano
- Modificaciones en la volatilidad del combustible
- Efectos sobre la solubilidad de agua y la separación de fases
- Cambios en el contenido de oxígeno
- Disminución de la densidad energética

Asimismo, el etanol en ciertas concentraciones puede afectar la compatibilidad del combustible con diversos materiales, lo que podría significar una disminución en la durabilidad de los automotores y equipos en contacto. Los cambios en las propiedades pueden afectar el desempeño de los automotores, las emisiones, o ambas.

No obstante, en comparación con la gasolina pura, una mezcla E10 necesita 16% más calor para vaporizarse totalmente, lo que puede ser una dificultad real en temperaturas muy bajas. Por otro lado, el mayor calor de vaporización de la gasolina mezclada con etanol es una de las razones principales para que la eficiencia de un motor que utiliza este combustible aumente entre 1% y 2% con relación al desempeño de la gasolina pura.

De este modo, aunque una gasolina con 10% de etanol contenga 3.3% menos energía por unidad de volumen, el efecto final sobre el consumo de combustible es menor y depende de las condiciones particulares de uso [20]

Los estudios realizados por la Agencia de Energía de Japón durante 2004 y 2005 con gasolina E3 se concentraron principalmente en los aspectos de comportamiento de los automotores y el efecto en las emisiones evaporativas. [21]

En relación con el efecto en el octanaje de las gasolinas, el etanol posee un número de octano superior al de cualquiera de los componentes utilizados regularmente por las refinerías para la formulación de las gasolinas y tiende a incrementar linealmente el octanaje hasta ciertas concentraciones; sin embargo, en la proporción comúnmente utilizada de 10% volumen, el incremento en el índice de octano puede estar entre 3 y 4 unidades para gasolinas con 87 de índice de octano (RON+MON/2), dependiendo de la composición.

Se supone que al utilizar etanol en concentración menor a 3% en las gasolinas de México el octanaje tendría una mejora cuestionable. Si bien es cierto que algunos países en el mundo han propuesto concentraciones menores a 5 % volumen, en la práctica muy pocos lo han adoptado, debido a que el incremento en el índice de octano puede ser marginal, sobre todo para gasolinas de alto octano, como las denominadas Premium.

Por ejemplo Japón propuso una concentración de 3% en sus gasolinas, pero sus especificaciones de octanaje son menos estrictas que para las gasolinas mexicanas. La gasolina Regular de Japón tiene una especificación de 89 RON [22]. En Europa se especificaba en 2003 un máximo de 5% volumen de etanol y las gasolinas base se formulaban con dos unidades de índice de octano menos para alcanzar la especificación de 86 mínimo al mezclarse con el etanol [23].

Indonesia propuso iniciar su programa de biocombustibles adicionando 3% volumen de etanol a sus gasolinas, sin embargo, algunas pruebas realizadas por la petrolera Pertamina demostraron que debería utilizarse al menos 5% de etanol para tener un incremento de 3 unidades RON y alcanzar la especificación de 88 y 91 de RON que indican sus normas [24].

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Respecto a la presión de vapor de las gasolinas, se sabe que dicha propiedad debe ser suficientemente alta para garantizar el arranque fácil del motor, pero no tan alta que contribuya a interrumpir el paso de combustible al sistema de alimentación.

Una presión de vapor muy alta implica la presencia de muchos hidrocarburos volátiles y provoca mal funcionamiento del motor, debido a la formación de vapor en el sistema de alimentación de combustible, problema que se ha minimizado con el uso de bombas de combustible inmersas en el tanque en los vehículos más modernos.

Las gasolinas con presión de vapor muy alta tienden a provocar pérdidas mayores por evaporación, con impacto negativo sobre el medio ambiente. Normalmente, los productores de gasolinas optimizan y mantienen la presión de vapor en un determinado rango para cumplir con los propósitos de desempeño y normativos [25].

Aunque el etanol tenga presión de vapor inferior a la de la gasolina, la volatilidad aumenta súbitamente por arriba de la que presenta originalmente la gasolina base cuando se adiciona etanol entre 1% y 5% volumen. Posteriormente la presión de vapor se reduce lentamente para contenidos superiores a 10% volumen.

Como las interacciones entre las moléculas polares del etanol son fuertes, cuando hay presencia de gasolina estas son inexistentes, por consecuencia las interacciones de etanol-gasolina son más débiles que las existentes entre la gasolina-gasolina y etanol-etanol, provocando una desviación positiva de la idealidad [19].

El incremento súbito de la presión de vapor en las gasolinas mezcladas con bajas proporciones de etanol implica que el productor deba eliminar de la fórmula de la gasolina un volumen considerable de compuestos ligeros, que generalmente aportan octano, para mantener el combustible dentro de los límites de volatilidad que señala la normatividad.

La posibilidad de que suceda una separación de fases en una mezcla etanol-gasolina es frecuentemente mencionado como un obstáculo para adoptar el etanol combustible.

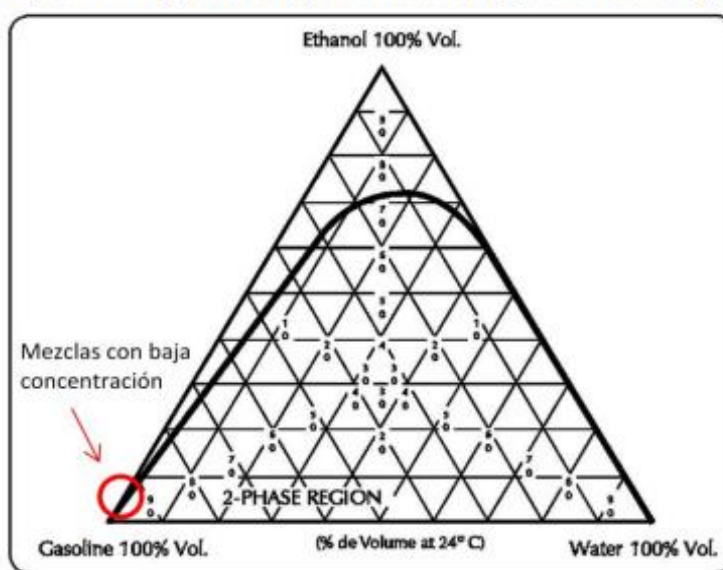
Es plenamente conocido que el etanol y sus mezclas con gasolina actúan como adsorbentes, removiendo el agua libre de los tanques de almacenamiento de las estaciones de servicio o de los tanques de los automotores y equipos, hasta que el etanol se satura.

Al saturarse, la combinación de etanol y agua se separa de la fase de hidrocarburo y se deposita en el fondo de los tanques. El agua puede filtrarse durante la producción de etanol y por medio de la condensación en el almacenaje y distribución del combustible. Además, el agua en el combustible puede promover la corrosión y el crecimiento microbiano [4].

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En realidad, el problema tiende a ser menor cuanto mayor sea el etanol agregado a la gasolina. Mientras que la gasolina pura prácticamente no absorbe agua, el etanol anhidro tiene total afinidad con el agua, y las mezclas gasolina-etanol presentan una capacidad de disolver agua directamente proporcional a la concentración de alcohol, como se indica en el diagrama ternario presentado en la Figura 4.1.

Figura 4.1 Diagrama de equilibrio de fases gasolina-etanol-agua



Fuente: National Metrology Institute of Japan, Conference of Biofuels Standards, Brussels, 2009

Los diversos estudios consultados reportan que la solubilidad del agua en mezclas que contienen 10% volumen de etanol es aproximadamente 2.5 veces más alta, comparada con gasolinas que contienen entre 5 y 6% volumen. Por ello, la dilución con gasolina sin alcohol de una mezcla que se encuentra cercana al punto de saturación puede dar una nueva mezcla dentro de la curva de saturación y provocar la separación de fases.

Esta problemática podría ser recurrente para aquellos vehículos que se abastezcan de gasolina con etanol en una región determinada y rellenen el tanque en otro sitio con gasolina sin etanol. Las mezclas de gasolina y etanol tienden a ser menos tolerables a la humedad conforme disminuye la concentración del alcohol.

Con base en la recopilación de estudios de diversas fuentes, la Asociación de Productores de Combustibles Renovables (RFA) de EUA estima que la cantidad máxima de agua que puede tolerar una mezcla común de gasolina con etanol a 15°C, antes de la separación de fases, es:

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

- ♣ 0.2% vol. con 5.7 % vol. de etanol,
- ♣ 0.33% vol. con 7.7% vol. de etanol
- ♣ 0.45% vol. con 10.0% vol. de etanol. [4]

Sin embargo, la tolerancia al agua puede variar con cada gasolina, en función de su composición y la presencia de agentes que puedan servir como cosolventes. Otro factor importante que debe considerarse es la temperatura. Las gasolinas con mayor concentración de alcohol presentan un rango de tolerancia al agua más amplio en condiciones extremas de temperatura y tiende a disminuir significativamente conforme se utiliza menos etanol en la gasolina, como se observa en la gráfica 4.1 .

En regiones con climas extremadamente fríos se debe tener mayor cuidado para evitar la entrada de humedad a los tanques donde se almacenan las mezclas. En caso de aplicar un programa de uso de etanol en muy bajas concentraciones en México, esta variable podría ser crítica durante el invierno particularmente para la zona metropolitana de Monterrey.

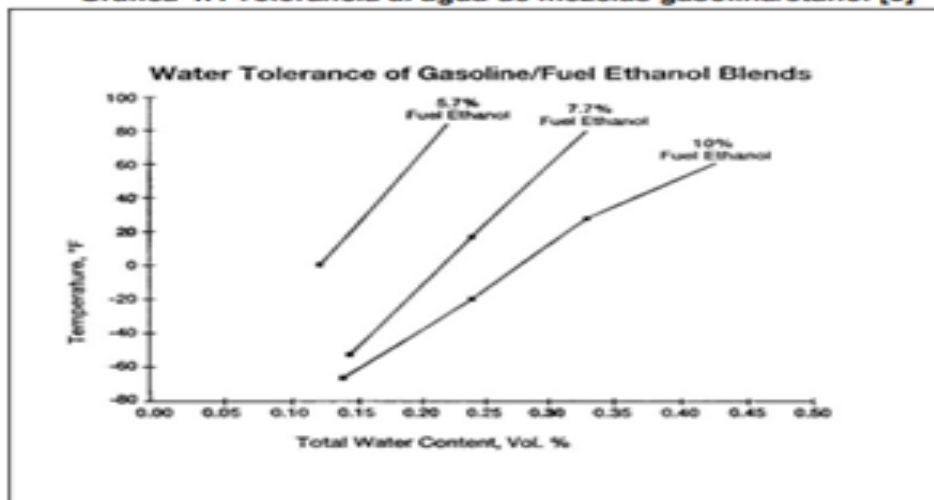
Según se puede inferir de la gráfica 4.1, haciendo una extrapolación, las mezclas con 1 y 3% volumen de etanol podrían tener una tolerancia al agua entre 0.05 y 0.10 % volumen, lo cual puede condicionar extremadamente la estabilidad de la mezcla a controles rigurosos que eviten su contacto con la humedad del ambiente de ciertas regiones.

El contenido de agua disuelta en la gasolina compuesta únicamente por hidrocarburos y MTBE generalmente se encuentra por debajo de 60 ppm, pero es necesario recordar que las gasolinas que llegan a las terminales de almacenamiento contienen pequeñas cantidades de agua que arrastran a los tanques de almacenamiento durante su transporte por los ductos [26].

En caso de que se adopte el uso de mezclas con concentraciones muy bajas de etanol se tendría que recurrir a controles adicionales e infraestructura para mantener la gasolina base prácticamente libre de agua.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 4.1 Tolerancia al agua de mezclas gasolina/etanol [3]



Fuente: Oak Ridge National Laboratory Ethanol Project Subcontract No. 4500010570

Por todo lo anterior se deduce, con base en la información analizada, que el empleo de etanol combustible en concentración de 3% volumen o menor, puede tener mejoras marginales en las principales propiedades de la gasolina y traer consigo problemas para mantener su integridad, además de implicar actividades adicionales y controles estrictos para tratar de preservar los parámetros establecidos por la norma de especificaciones de las gasolinas.

Pruebas de laboratorio con mezclas gasolina-etanol en baja concentración.

El plan de pruebas del estudio se enfocó a la obtención de muestras de gasolinas comerciales, la formulación de gasolinas base con corrientes de refinería, el mezclado con diferentes concentraciones de etanol y el análisis de los resultados de las pruebas de laboratorio realizadas a cada mezcla.

Gasolinas base para mezclado con etanol.

El muestreo de gasolinas comerciales y preparación de gasolinas en laboratorio se desarrolló con el propósito de cubrir los rangos de composición y volatilidad en que pueden encontrarse en las distintas zonas del país.

Se obtuvieron 14 gasolinas, tanto Pemex-Magna como Pemex-Premium, de diversas estaciones de servicio ubicadas en las zonas metropolitanas del Valle de México (ZMVM), de Guadalajara (ZMG) y de Monterrey (ZMM), así como de otras ciudades, según se muestra en el cuadro 5.1.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Adicionalmente, se prepararon 3 gasolinas base Magna, mezclando diferentes proporciones de las corrientes utilizadas regularmente en las refinerías para su formulación. Las muestras de corrientes de naftas utilizadas se obtuvieron de la refinería de Tula.

Se enviaron muestras al Laboratorio Central, a la sección de máquinas de octano y la sección de análisis orgánico para la determinación de las principales propiedades (presión de vapor, composición, contenido de azufre y números de octano), las cuales se alimentan en un modelo lineal de estimación de propiedades para definir la fórmula más conveniente.

Cuadro 51 Procedencia de gasolinas utilizadas

CIUDAD	ESTACIÓN DE SERVICIO	UBICACIÓN	PEMEX-MAGNA	PEMEX-PREMIUM
ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO	0215	Poniente 126 y Calzada Vallejo, D.F.	1	1
ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY	2030	Pino Suarez 768 Sur, Monterrey	1	1
	4586	Venustiano Carranza Sur 699, Monterrey	1	--
ZONA METROPOLITANA DE GUADALAJARA	1524	Chamizal 505 y Revolución, Tlaquepaque	1	1
	1546	F. Silva Romero 149, Tlaquepaque	1	--
SAN LUIS POTOSÍ		Benito Juárez 57, S.L.P.	1	1
SALTILLO	2247	Venustiano Carranza 04005, Saltillo	1	--
MORELIA	5523	Morelos Norte 250, Morelia	1	1
TOLUCA	52740	México-Toluca km 48, Edo. Mex.	1	--

En todos los casos se buscó que las gasolinas formuladas tuvieran proporciones de corrientes similares a las que utiliza Pemex en las refinerías. En el siguiente cuadro se observa la proporción utilizada de cada componente:

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Formulación de las gasolinas base

Corriente	Base Magna ZM 1	Base Magna ZM 2	Base Magna RP
Catalítica	25	25	26
Reformado	44	44	57
Alquilado	12	15	---
Hidrotratada	9	4	4
Isomerización	10	12	13

Las gasolinas base preparadas en laboratorio se formularon con índices de octano por abajo del mínimo establecido por la norma, con el propósito de estimar el efecto que tendría el etanol en gasolinas con propiedades ajustadas en la refinería para su posterior mezclado en la terminal.

Para obtener gasolinas dentro de las distintas especificaciones de volatilidad establecidas por la estacionalidad del país, se seleccionaron algunas de las gasolinas comerciales con presión de vapor cercana a una especificación más alta, a las cuales se adicionó una mezcla de refinado de TAME y gasolina de isomerización para incrementar la presión de vapor y determinar con ello el efecto de la incorporación de etanol en la presión de vapor.

Etanol anhidro

Para realizar las mezclas gasolina-etanol se utilizó un tambor de 200 litros adquirido en el Ingenio La Gloria de Veracruz en enero de 2009. El cual se caracterizó al recibirse conforme a la especificación ASTM D 4806. Para realizar las pruebas de este estudio se verificó la concentración de etanol y el contenido de humedad, presentando las características que se muestran en el **cuadro 5.2** .

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 5.2. Características del etanol utilizado

Etanol, % vol.	99.90
Metanol, % vol.	0.0007
Gomas lavadas, mg/100 ml	0.25
Contenido de agua, % peso	0.30
Cobre, mg/kg	0.026
Acidez como ácido acético, % peso (mg/l)	<0.001
pH _a	8.1
Azufre total, ppm	4
Sulfatos, ppm	<0.1
Apariencia	Clara y libre de partículas

Comportamiento de las mezclas con etanol

Con cada una de las gasolinas se prepararon las correspondientes mezclas con 1%, 3%, 6% y 10% volumen de etanol. En todos los casos se obtuvieron 5 litros de cada mezcla para realizar las pruebas correspondientes de octanaje, volatilidad y tolerancia al agua.

Las diferentes mezclas se enviaron a los laboratorios correspondientes para determinar Presión de vapor seca equivalente (DVPE), ASTM D 4953, Presión de vapor ASTM D 5191 (Método Mini), Número de octano Research (ASTM D2699) y Número de octano Motor (ASTM D2700).

Adicionalmente, se seleccionaron también dos gasolinas de diferente volatilidad para determinar el perfil de destilación ASTM D 86. Para realizar las pruebas de tolerancia al agua, se adecuó y modificó el método ASTM D 6422, el cual fue suprimido por ASTM en 2007, debido a su falta de precisión. Se utilizaron los materiales y procedimientos señalados en dicho método y se incorporaron los criterios descritos por diversos autores en pruebas reportadas en artículos referidos [27] [28].

Con la finalidad de establecer el efecto que tiene la humedad inicial del etanol sobre la estabilidad de las diversas mezclas, para las pruebas de tolerancia al agua se utilizó etanol anhidro con diferentes concentraciones iniciales de humedad. El etanol anhidro utilizado presentó un contenido de agua de 0.3% peso y para lograr las concentraciones superiores, se tomaron muestras de etanol a las cuales se adicionaron diferentes volúmenes de agua.

Las muestras se enviaron para su análisis al laboratorio, reportando concentraciones de 0.6, 1.15 y 1.6% peso, esta última fuera de la especificación ASTM D 4806.

Para garantizar la ausencia de oxigenados en las gasolinas empleadas en las pruebas de tolerancia al agua, se utilizaron dos combustibles preparados en laboratorio con características similares a la Pemex-Magna, identificados como BMZM-11 y BMRP-30, con contenidos de aromáticos de 31% y 37% volumen, respectivamente.

En tanto que para evaluar el efecto de la presencia de MTBE, se utilizó una gasolina Pemex-Magna Comercial, identificada como ZMVM-16, con un contenido aproximado de MTBE de 7% volumen y aromáticos de 20% volumen.

Para determinar la tolerancia al agua de las mezclas E1, E3, E6 y E10 con las dos gasolinas libres de oxigenante, se utilizaron las muestras de etanol con 0.3, 0.6 y 1.15% peso de humedad.

Para el caso de la gasolina oxigenada con MTBE, se realizaron las pruebas con las mezclas E3 y E6, con el propósito de mantener en lo posible el contenido de oxígeno permitido por la norma, y debido a que no se observaron marcadas diferencias en las pruebas primeramente señaladas, respecto a la concentración de humedad del etanol, únicamente se utilizó el etanol con el contenido de humedad de 0.6% peso.

Para las pruebas de tolerancia al agua de las mezclas gasolina etanol se utilizaron tubos cónicos con graduación de 100 ml, de acuerdo con las especificaciones previstas en el método ASTM D 4007 utilizado para la determinación de agua y sedimento en petróleo.

Sin embargo, debido a la dificultad de observar el quiebre entre el punto de niebla y de separación de fase en ese volumen y con el propósito de tener mayor precisión en los resultados de las gasolinas con 1, 3 y 6% de etanol, se utilizaron botellas transparentes de 500 ml para aumentar el volumen de muestra a esa capacidad. La adición de agua se llevó a cabo con una pipeta de 1 ml con subdivisiones de 0.05 ml.

En todos los casos las pruebas se realizaron a las temperaturas de 2, 15 y 30°C, con la finalidad de inferir el comportamiento que se tendría en el intervalo de temperaturas ambientales características de las principales zonas metropolitanas.

Para mantener la temperatura de los tubos y las botellas, se utilizó un baño de temperatura controlada. Este tipo de pruebas consumen bastante tiempo entre cada adición de agua y la

observación de la estabilización de la temperatura, sobre todo cuando se requiere observar la estabilidad de la mezcla a temperaturas por debajo de la ambiente.

Resultados

Gasolinas utilizadas

Las diferentes gasolinas muestreadas y formuladas se enviaron a los diferentes laboratorios para determinar su composición por cromatografía de gases, la presión de vapor y número de octano de cada una de ellas. En el **cuadro 6.1** se resumen las características de cada una de las gasolinas utilizadas.

En general las gasolinas Pemex-Magna utilizadas se encuentran dentro de los límites permitidos por las diferentes especificaciones de composición, octanaje y volatilidad que señala la normatividad vigente.

Con excepción de las gasolinas de Saltillo y Toluca, en las cuales la presión de vapor se encuentra ligeramente por arriba de la clase B que se utiliza en otoño, en tanto que los niveles de oxigenación son bajos para las gasolinas de la ZM Monterrey.

Las gasolinas Pemex-Premium satisfacen todas las propiedades determinadas. La separación de fases por la presencia de agua en los tanques de las estaciones de servicio es el obstáculo que se menciona con más frecuencia para la implementación de un programa masivo de uso de gasolinas con etanol en baja concentración.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 6.1 Características de las gasolinas utilizadas

Gasolina Pemex-Magna							
Gasolina Identificación	Aromáticos, % vol.	Olefinas, % vol	Oxigenante, % vol	Presión de vapor, lb/plg ²	RON	MON	(R+M)/2
ZMVM-50	19.7	4.9	8.4	7.2	90.7	83.9	87.3
ZMM-55	23.7	13.7	2.1	8.8	91.7	83.0	87.4
ZMM-115	24.0	11.4	2.2	8.4	91.6	84.2	87.9
ZMG-60	26.3	3.1	7.7	8.0	92.0	84.3	88.2
ZMG-85	25.2	2.9	7.5	8.4	92.5	82.7	87.6
SLP-100	26.1	10.5	2.4	8.5	91.5	82.8	87.2
Saltillo-110	23.1	15.3	3.4	10.1	92.0	82.2	87.1
Morelia-70	28.2	13.4	2.6	8.7	92.7	82.5	87.6
Toluca-75	25.6	6.7	4.8	10.1	91.0	82.5	86.8
Base Magna							
Gasolina Identificación	Aromáticos, % vol.	Olefinas, % vol	Oxigenante, % vol	Presión de vapor, lb/plg ²	RON	MON	(R+M)/2
BMZM-11	30.8	5.0	0.02	7.1	88.2	81.2	84.7
BMZM-21	29.8	3.9	0.04	7.6	88.3	82.1	85.2
BMRP-30	36.7	7.3	0.03	8.7	90.2	82.0	86.1
Gasolina Pemex-Premium							
Gasolina Identificación	Aromáticos, % vol.	Olefinas, % vol	Oxigenante, % vol	Presión de vapor, lb/plg ²	RON	MON	(R+M)/2
ZMVM-16	20.5	4.7	6.8	7.1	95.7	87.4	91.6
ZMM-90	25.8	8.9	11.2	7.8	97.9	87.0	92.5
ZMG-65	25.8	4.8	12.7	7.9	97.4	87.3	92.4
SLP-105	23.2	9.2	10.9	8.2	97.5	87.0	92.3
Morelia-80	17.3	4.0	5.4	8.1	96.4	88.0	92.2

En ese contexto, es importante señalar que tres de las muestras de gasolinas comerciales colectadas contenían agua en cantidades que para las gasolinas actuales podría ser inocua, pero que para las concentraciones de etanol que se plantea utilizar representarían un factor de alto riesgo para la estabilidad de la mezcla.

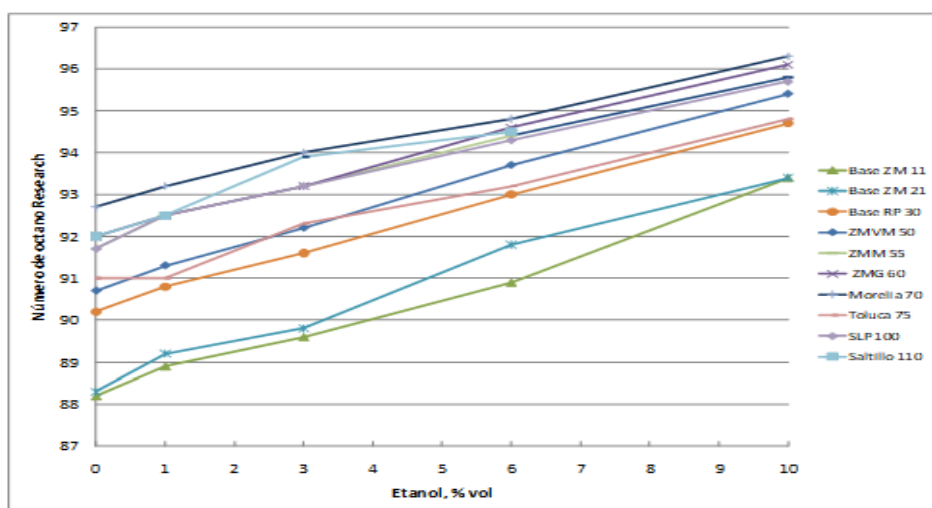
Efecto en el número de octano

Se realizaron pruebas de efecto en el número de octano de las gasolinas al utilizar el etanol en baja concentración. Se realizó la adición de 1%, 3%, 6% y 10% de etanol anhidro a las diversas gasolinas comerciales, así como las formuladas en laboratorio. Las determinaciones se realizaron de acuerdo con los métodos ASTM D 2699 y ASTM D 2700 utilizando la máquina CFR.

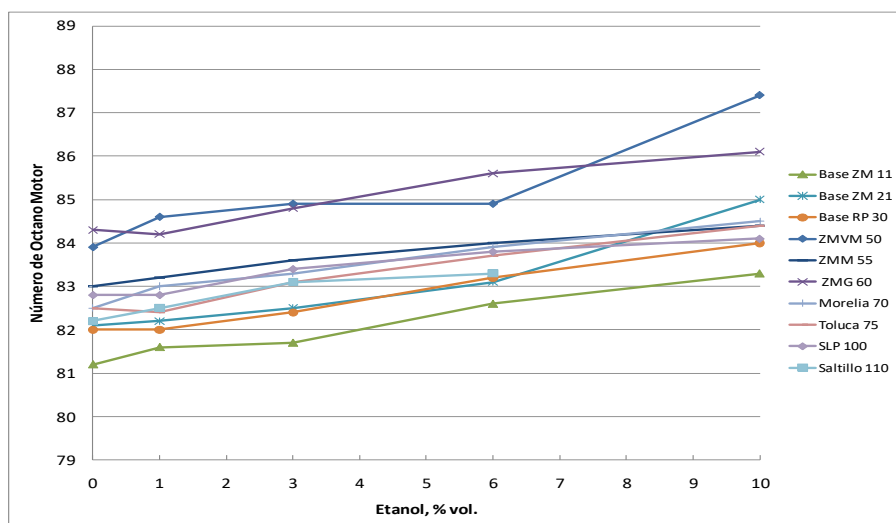
Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

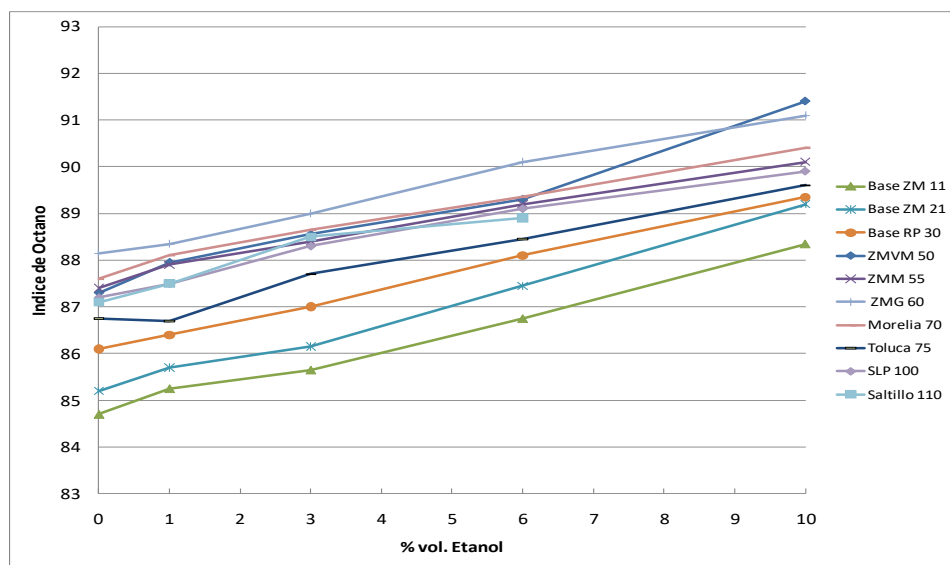
El efecto en los números de octano Research y Motor, así como en el índice de octano de las mezclas con gasolina Pemex-Magna se observa en las **gráficas 6.1, 6.2 y 6.3**, respectivamente.

6.1. Efecto del contenido de alcohol en el RON de la gasolina Magna



6.2. Efecto del contenido de alcohol en el MON de la gasolina Magna



Gráfica 6.3 Efecto de contenido de etanol en el índice de Octano de la gasolina Magna


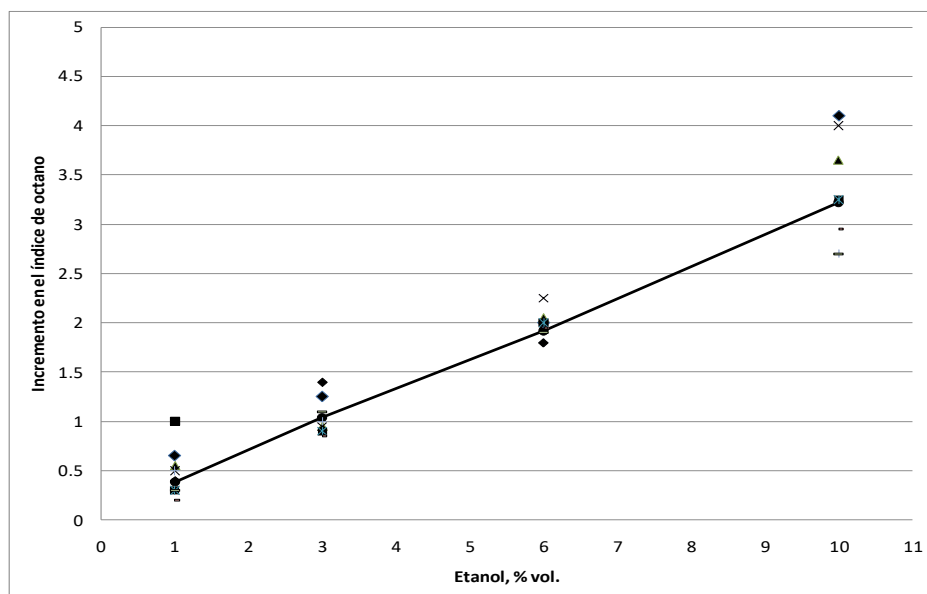
Los resultados muestran tendencias definidas en las tasas de incremento del número de octano en función de la concentración de etanol. Las pendiente o tasa de incremento es prácticamente la misma para todas las gasolinas probadas; sin embargo, las curvas de comportamiento para el RON presentan una menor variabilidad que las de MON.

Asimismo, la adición de etanol afecta más al RON que al MON, debido a que la tasa de incremento en el RON es prácticamente del doble respecto al MON. Por ejemplo, para la concentración de 6% volumen de etanol, el MON se incrementa en promedio 1.2 unidades, en tanto que el RON lo hace en 2.7 unidades.

Es importante señalar que en algunas gasolinas, tanto en las pruebas de RON como en las de MON, no se observó diferencia en octanaje entre las gasolinas sin etanol y con 1% volumen de dicho alcohol, debido principalmente a que la diferencia entre ambas puede estar en el rango de repetibilidad del método, sobre todo en el caso del MON, donde el aumento promedio fue de 0.2 unidades.

Asimismo, el incremento en el índice de octano de las gasolinas de tipo Magna, como resultado de adicionar 1% de etanol, se esperaría que fuese del orden de 0.4 unidades, como se puede observar en la **gráfica 6.4**

Gráfica 6.4 Efecto de contenido de etanol en el incremento del índice de octano de la gasolina Magna



En general, la tasa de incremento en el índice de octano de las gasolinas es prácticamente constante en el rango evaluado entre 1 y 10% volumen, como se muestra en la gráfica 7.4.

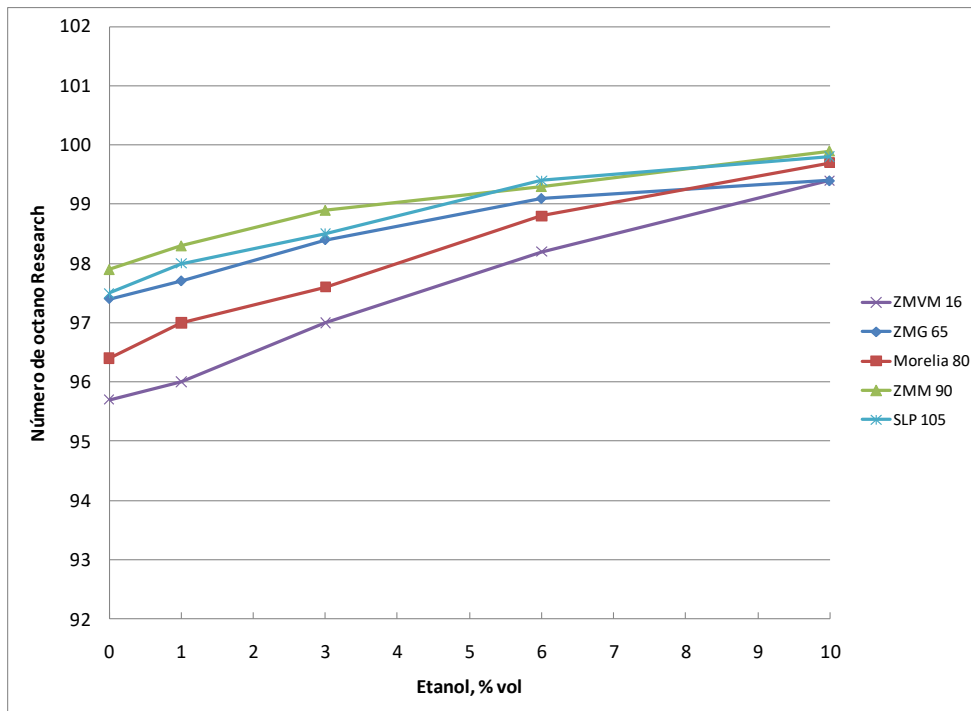
En la misma gráfica se puede apreciar también que la tasa de incremento presenta menor variabilidad para las concentraciones de 3% y 6% volumen, independientemente de las características de la gasolina utilizada, en tanto que la estimación del cambio con 10% volumen puede tener mayor incertidumbre.

Los resultados promedio de las pruebas realizadas con gasolinas tipo Magna denotan que la adición de 3% volumen de etanol tendría una aportación en el índice de octano de aproximadamente una unidad, en tanto que la adición de 6% volumen podría aportar 2 unidades. Para el caso de la mezcla E10, la aportación podría estar entre 3 y 4 unidades.

Respecto a la evaluación del efecto de la adición de etanol en el octanaje de las gasolinas con características de la gasolina Premium, también se prepararon mezclas con los mismos porcentajes de 1%, 3%, 6% y 10% volumen de etanol. El efecto en los números de octano de investigación e índice de octano se observa en las **gráficas 6.5, 6.6 y 6.7**, respectivamente.

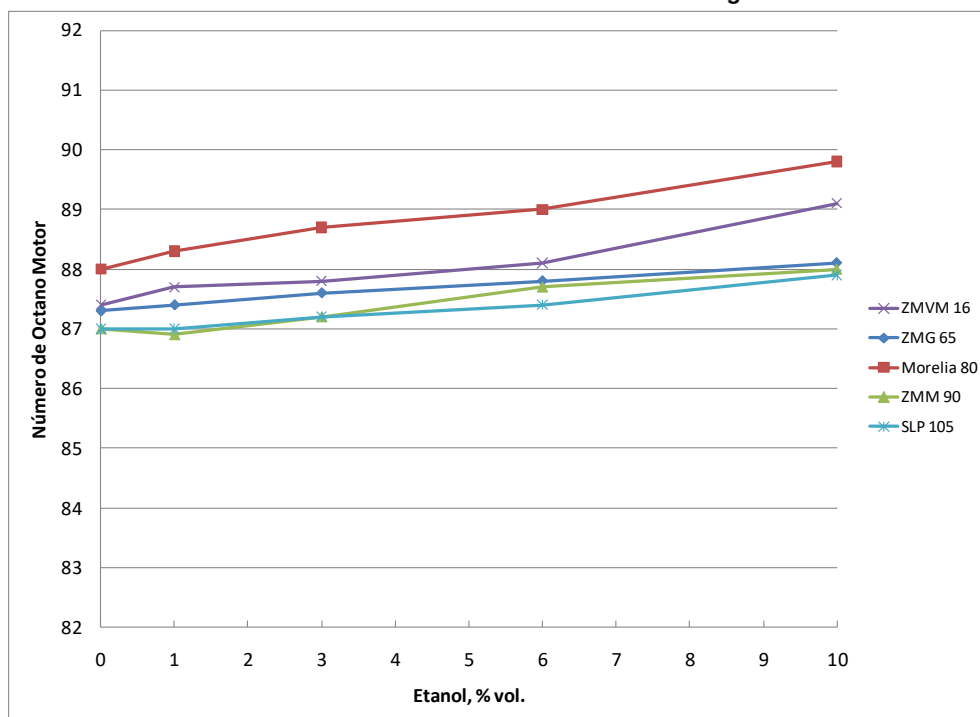
Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 6.5 Efecto de contenido de etanol en el RON de la gasolina Premium

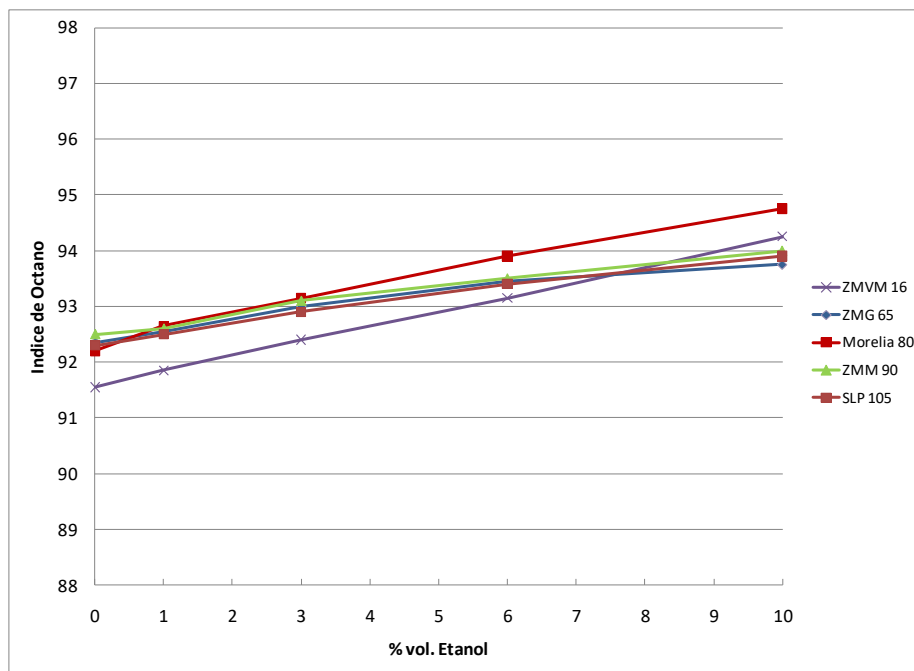


Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 6.6 Efecto de contenido de etanol en el MON de la gasolina Premium



Gráfica 6.7 Efecto de contenido de etanol en el Índice de Octano de la gasolina Premium



La tasa de incremento en el número de octano es más baja para la gasolina Premium que para la gasolina Magna. Cuanto menor es el octanaje de la gasolina base, mayor es el incremento por la adición de etanol. Igualmente se observa que el efecto en el RON es aproximadamente 3 veces mayor respecto al MON, en el rango de las concentraciones evaluadas.

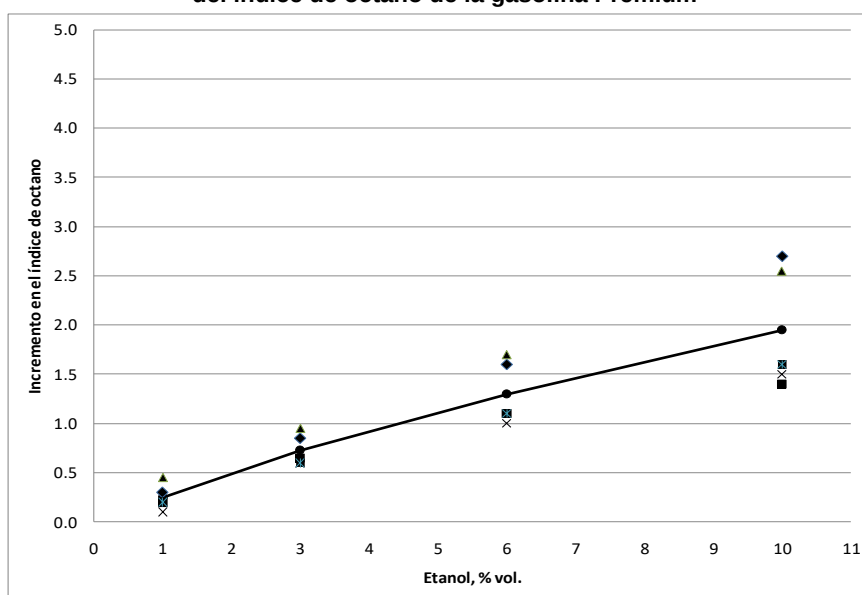
A diferencia de lo observado con las gasolinas tipo Magna, para gasolinas tipo Premium se infiere que la tasa de incremento en el octanaje no es proporcional a la cantidad de etanol adicionado, sobre todo en el caso del RON, donde el incremento tiende ser menor para las concentraciones cercanas a 10% volumen de etanol.

La adición de 1% de etanol tiene un efecto marginal en el índice de octano de las gasolinas tipo Premium, en tanto que la adición de 3% volumen de etanol en la misma gasolina podría significar una contribución menor a una unidad.

En la **gráfica 6.8** se observa la aportación promedio que puede tener la adición de etanol en el índice de octano para cada una de las concentraciones probadas. Para ambas gasolinas se observa que las tasas de incremento en el índice de octano son mínimas. En tanto que para el

caso de las mezclas con 10% volumen de etanol, el incremento presenta la variabilidad más alta, lo que quizá dependa de la composición de la gasolina y otras propiedades.

Gráfica 6.8 Efecto de contenido de etanol en el incremento del índice de octano de la gasolina Premium



La literatura reporta que conforme se reduce el contenido de aromáticos, el efecto del etanol en el octanaje es mayor [11]; sin embargo, en estas pruebas no se observó correlación alguna, debido posiblemente al limitado rango de aromáticos de las gasolinas utilizadas.

Con los resultados del presente estudio se realizó un ejercicio para estimar los números e índice de octano de mezclado del etanol que pueden utilizarse en los modelos de estimación del octano de las gasolinas al momento de formularse en la refinería y las terminales. En este caso, y dado que las gasolinas Magna y Premium presentan tasas de incremento diferentes, se determinaron estadísticamente los siguientes números (**cuadro 6.2**):

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 6.2 Números de octano de mezclado para las gasolinas de las zonas metropolitanas

	Pemex-Magna	Pemex-Premium	Rango reportado en literatura [24]
RON de mezclado	135	126	120 - 135
MON de mezclado	103	100	100 - 106
Índice de octano de mezclado	119	113	110 - 120

La estimación de los diferentes números e índice de octano, en la concentración de 1 a 6% volumen de etanol tiene un error estándar de 0.2 unidades, en tanto que para concentraciones de 10% volumen de etanol, el error estimado es de 0.5 unidades.

Finalmente, se puede resumir que al mezclar 1% volumen de etanol anhidro en los dos tipos de gasolina la mejora en el índice de octano no es significativa, debido a que el cambio observado se encuentra dentro de los límites de repetibilidad de la máquina (+/- 0.3), por lo que no se justificaría su uso como un componente que aporte octanaje en ambas gasolinas.

Respecto a la adición de 3% volumen de etanol, la gasolina Magna podría tener un incremento de una unidad de índice de octano y la gasolina Premium de alrededor de 0.7 unidades, lo cual en principio se considera marginal y de poco beneficio para la refinería, ya que implicaría ajustes de operación similares a los que tendrían que realizarse para mezclas de mayor concentración de alcohol.

Es importante reiterar que el etanol, como cualquier otro oxigenado, no debe tratarse como un aditivo que mezclado en muy baja concentración pueda aportar mejoras significativas en las propiedades de las gasolinas. Para aprovechar plenamente la cualidad de alto octano del etanol se sugiere que su concentración en la gasolina sea de 6% volumen o más.

La refinería podría elaborar gasolina base Magna con dos unidades por debajo de la especificación y la gasolina base Premium con alrededor de 1.5 unidades de índice de octano por debajo del especificado para que al mezclarse con 6% de etanol alcance los mínimos que establece la norma.

Efecto en la volatilidad : Presión de vapor

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Las gasolinas comerciales, sin etanol, presentaron presiones de vapor (PV) en el rango de 7.1 a 10.1 lb/plg², correspondientes a las clases de volatilidad AA, A y C que predominan en las distintas zonas metropolitanas del país, de acuerdo con los rangos de PV señalados en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, [29].

La determinación de la presión de vapor se realizó conforme al método ASTM D 4953 que señala la norma, sin embargo, también se utilizó el método secundario ASTM D 5191 (Método Mini) previsto por la especificación ASTM D 4814. Para incrementar el número de gasolinas con PV superior a 9.0 lb/plg², debido a que en el periodo de muestreo no se encontraban disponibles, se modificaron tres gasolinas comerciales adicionando entre 6 y 10% volumen de una mezcla de refinado de TAME y gasolina de isomerización.

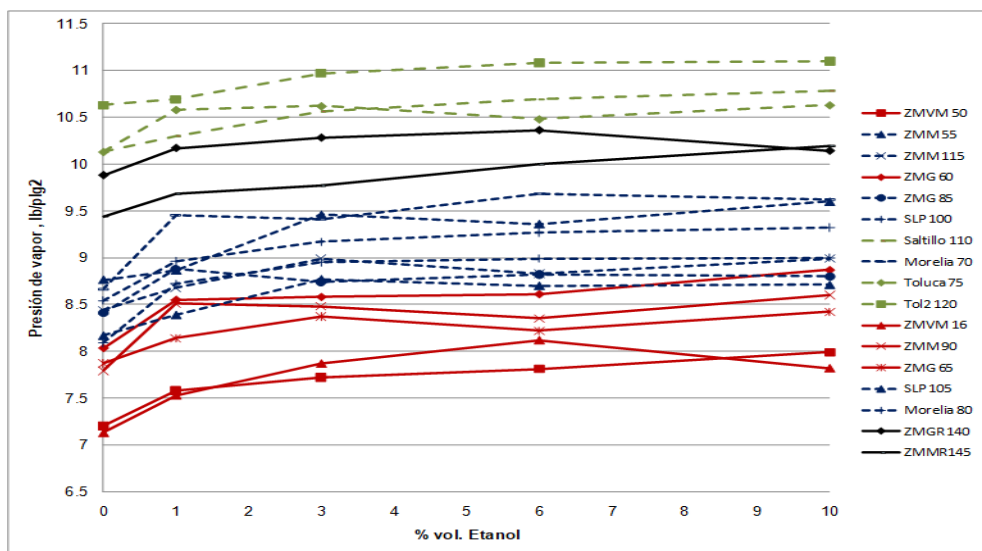
Para este ejercicio se tomaron las gasolinas de Monterrey (ZMM-115), Guadalajara (ZMG-85) y Toluca (Toluca-75), las cuales, una vez modificadas, presentaron presiones de vapor de 9.44, 9.88 y 10.63 lb/plg², respectivamente, a partir de las cuales se realizaron las mezclas con 1, 3, 6 y 10% volumen de etanol. Las mezclas presentaron el comportamiento característico de incremento en la PV que se observa cuando el etanol está presente en bajas concentraciones, de acuerdo con lo que se reporta en diferentes publicaciones sobre el tema, [30] [31] [32].

Con excepción de tres gasolinas, se puede observar en la **gráfica 7.4**, que la tasa de cambio de la PV determinada con el método ASTM D 4953, es más alta cuando las proporciones de alcohol son inferiores a 3% volumen, en tanto que para concentraciones de etanol entre 6 y 10% la presión de vapor tiende a mantenerse prácticamente constante. En la gráfica se visualiza también que algunas gasolinas muestran tendencias indefinidas conforme la concentración de etanol tiende a 10% volumen.

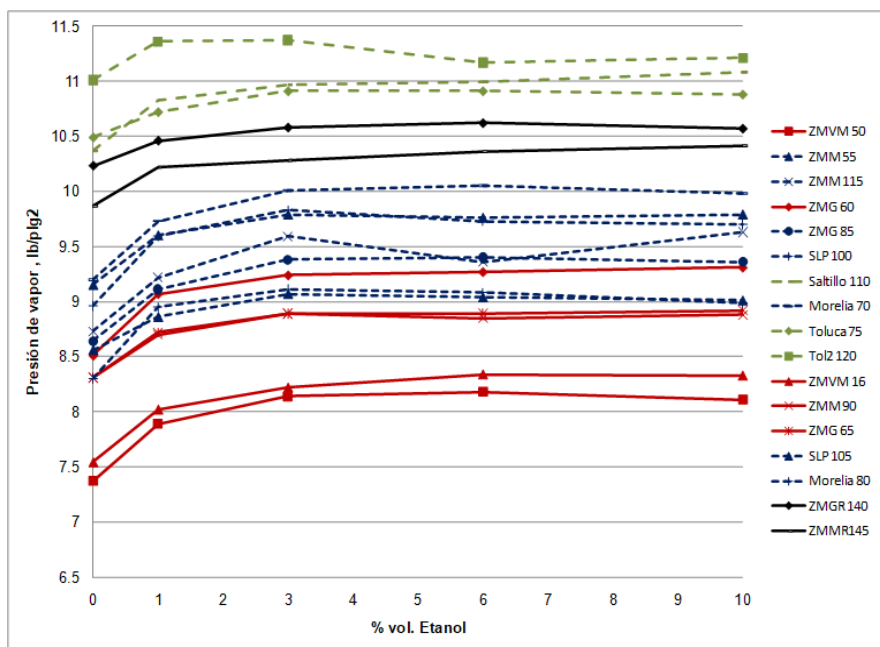
En contraparte, los resultados observados con el método ASTM D 5191 muestran curvas con tendencias definidas, comparables con lo que se reporta en diversos artículos. Sin embargo, el método secundario tiende a presentar resultados sistemáticamente por arriba de lo que se observa con el método ASTM D 4953. La diferencia promedio es de 0.4 lb/plg² entre ambos métodos. La **gráfica 7.5** ilustra el comportamiento de las mezclas con el método secundario utilizado.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 7.4 Efecto del contenido de etanol en la presión de vapor de la gasolina (ASTM D 4953)



Gráfica 7.5 Efecto del contenido de etanol en la presión de vapor de la gasolina (ASTM D 5191)



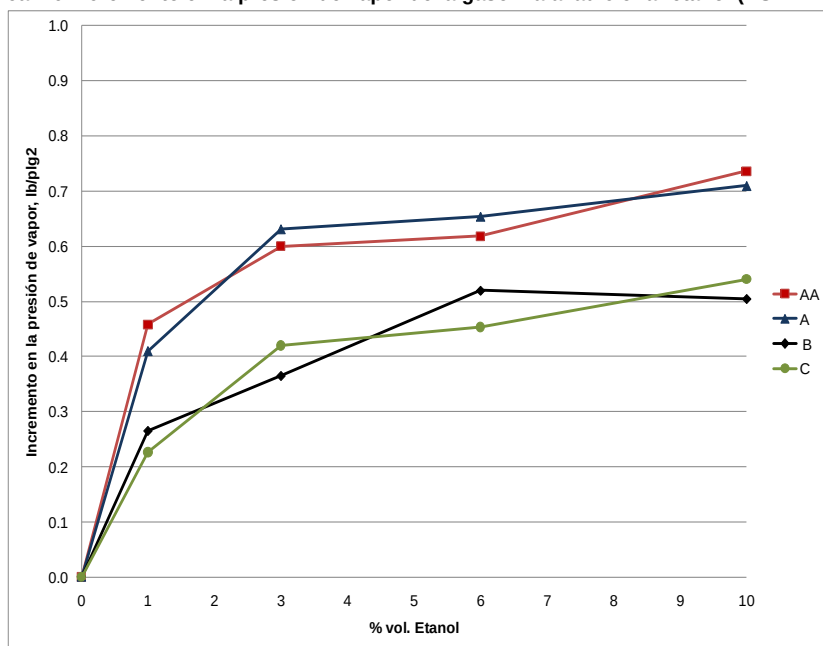
Es importante notar que los incrementos de presión de vapor determinados con ambos métodos tienden a ser menores que los publicados en diversas referencias, para los rangos de baja concentración comúnmente utilizados en diversos países. En este caso, los dos métodos utilizados para determinar la PV presentan resultados similares en cuanto al aumento promedio en dicha propiedad, como se observa en las **gráficas 7.6 y 7.7**.

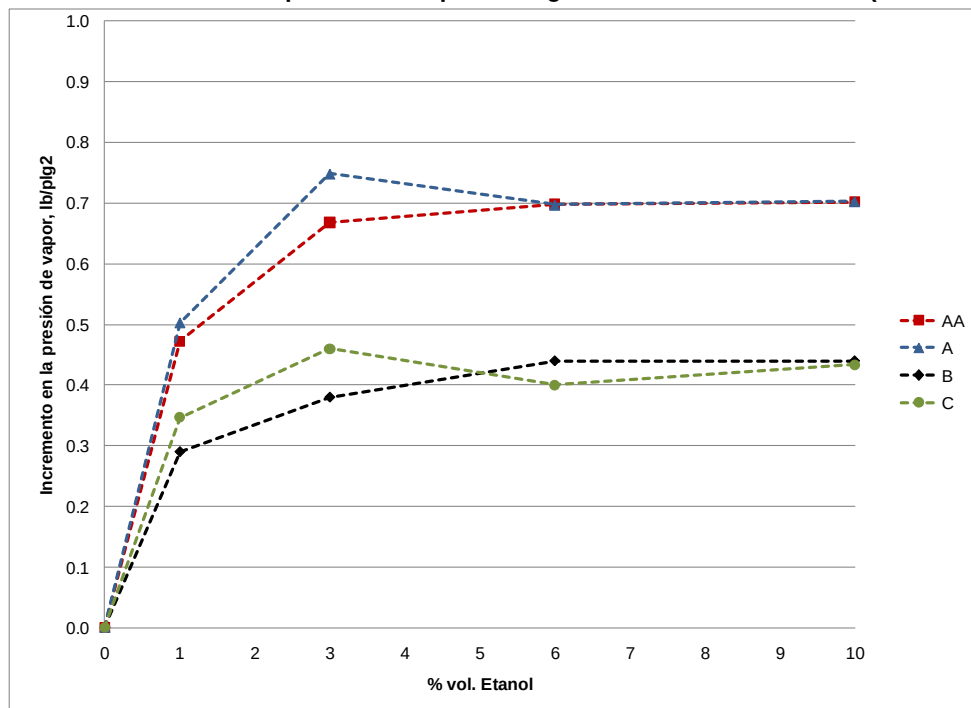
Al adicionar 1% volumen de etanol a las gasolinas con clase de volatilidad AA y A, la presión de vapor se incrementa entre 0.4 y 0.5 lb/plg². Al haber una concentración de 3% de etanol el incremento en la PV puede ser del orden de 0.6 a 0.75 lb/plg², en tanto que con 6 y 10% de etanol la propiedad aumenta entre 0.65 y 0.75 lb/plg² en promedio.

En las gasolinas base con mayor presión de vapor inicial, clase B y C, el etanol tiene un efecto menor en el incremento de la volatilidad, respecto a las gasolinas clase AA y A. Es de esperarse que al adicionar entre 3 y 10% volumen de etanol a gasolinas clase B y C, la PV se aumente entre 0.4 y 0.5 lb/plg².

A escala mundial, hay un número importante de datos reportados sobre el comportamiento de mezclas con 10% de etanol, los cuales consignan un incremento aproximado de 1 lb/plg² para dicha concentración [30], en tanto que el Centro de Energía del Petróleo de Japón reportó un aumento entre 5 y 9 kPa (0.7-1.3 lb/plg²) para gasolinas que contienen 3% de etanol [19].

Gráfica 7.6 Incremento en la presión de vapor de la gasolina al adicionar etanol (ASTM D 4953)



Gráfica 7.7. Incremento en la presión de vapor de la gasolina al adicionar etanol (ASTM D 5191)


Pumphrey et al., reporta para esta última concentración un incremento de 0.73 lb/plg², así como 1.01 lb/plg² al adicionar 10% de etanol, [30]. En un estudio realizado en Europa con 60 diferentes gasolinas, CONCAWE reporta un aumento en la presión de vapor entre 1 y 8 kPa cuando se adiciona 5% de etanol, así como un incremento entre 0 y 9 kPa al agregar 10% de etanol. Por otra parte, también concluye que la humedad presente en el etanol no tiene influencia en la volatilidad de las mezclas gasolina-etanol [32].

Mužiková et al. observaron que al adicionar 5% de etanol a la gasolina, la presión de vapor aumenta entre 0.85 y 1.1 lb/plg², asimismo establecen que el incremento tiende a ser mayor conforme aumenta la presencia de hidrocarburos saturados en la gasolina [28]. En general, los estudios consultados reportan que los aumentos más altos en la PV se presentan cuando se adiciona etanol en proporción entre 4 y 8% volumen [25] [30] [32].

El aumento en la presión de vapor de las gasolinas, cuando se utiliza etanol en bajas concentraciones, es uno de los principales inconvenientes para el productor de gasolinas, debido a que para cumplir con los máximos permisibles que establecen las normas, requiere hacer ajustes en la gasolina base.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Es una práctica común de los productores, por razones de aprovechamiento de las corrientes de naftas ligeras, que las gasolinas se formulen en la refinería con la PV muy cercana al límite máximo que señala la especificación y la estacionalidad.

En ese sentido, es inminente que la adición de etanol a las gasolinas producidas con el esquema típico implicaría presiones de vapor superiores a las establecidas por la normatividad, en caso de no realizar el ajuste adecuado de la gasolina base en la refinería y se adiciona el etanol en la terminal.

Asimismo, para evitar las consecuentes repercusiones ambientales, debido a una mayor emisión de hidrocarburos evaporados, es muy probable que la autoridad ambiental de México se incline por mantener los límites de presión de vapor de la normatividad actual y no hacer excepciones como la que considera la USEPA para ciertas regiones que utilizan gasolinas formuladas con etanol, donde se permite el aumento de la presión de vapor en 1 lb/plg² [33].

Para poder cumplir con la especificación de volatilidad, la gasolina base tendrá que formularse con una presión de vapor más baja, para cualquier concentración de etanol menor a 10% volumen. Al respecto, los resultados denotan que los ajustes en la fórmula para cumplir con el límite de presión de vapor tendrían que ser prácticamente los mismos para las mezclas con 3, 6 y 10% volumen de etanol. Sin embargo, al tener que eliminar cantidades similares de componentes ligeros de la fórmula de las gasolinas, la mezcla E3 implicaría una mayor pérdida en el volumen de producción respecto a la mezcla E6, así como un superávit en los inventarios de los componentes ligeros.

Es importante considerar que las complicaciones para las refinerías podrían ser mayores para aquellos casos en que se tenga que producir gasolinas con especificación de volatilidad clase AA, como las que se consumen todo el año en las zonas metropolitanas de Guadalajara y el Valle de México, en virtud de que la magnitud en el incremento de la presión de vapor es más grande conforme la presión de vapor de la gasolina base decrece.

De acuerdo con los resultados obtenidos se infiere que para esas regiones la gasolina base tendría que formularse con una presión de vapor no mayor a 7 lb/plg², para que al adicionar el etanol en la terminal, cumpla con el máximo de 7.8 lb/plg². Para estimar el aumento en la PV de las mezclas en función de la concentración de etanol, se han propuesto diversos modelos, algunos muy complejos que utilizan métodos de coeficientes de actividad o ecuaciones de estado de fluidos [26] [30], para cubrir el comportamiento de 0 a 100% de etanol.

Sin embargo, debido a que las concentraciones comúnmente utilizadas se encuentran en el rango de 5 y 10% de etanol, y en dicho rango la presión de vapor tiende a ser asíntota, suelen utilizarse modelos sencillos o una presión de vapor de mezclado promedio para el etanol. Con los resultados del presente ejercicio se estimaron las presiones de vapor de mezclado del etanol

que pueden ser útiles para determinar dicha propiedad en la gasolina terminada. Debido a que la presión de vapor de mezclado del etanol no es lineal, como se observa en el **cuadro 7.3**,

Reynolds reporta que para estimar la PV de las gasolinas con etanol en California y durante el verano, para las concentraciones de 5.7 y 10% volumen, utiliza presiones de vapor de mezclado del etanol de 25 y 18 lb/plg² , respectivamente [20].

Cuadro 7.3 Presión de vapor de mezclado del etanol para la formulación de gasolinas.

Etanol, % vol.	Volatilidad Clase	Volatilidad Clase
	AA y A	B y C
3	30	26
6	21	18
10	16	15

Por otra parte, el Buró de Recursos del Aire de California (CARB) propone en el modelo CaRFG 3, un modelo lineal que no toma en cuenta la concentración del etanol y únicamente depende de la PV de la gasolina base para mezclado con etanol, denominada RBOB.

En ese sentido, el modelo estima que la presión de vapor aumenta entre 1 y 1.2 lb/plg² , en las gasolinas comúnmente utilizadas [26]. Por ejemplo, para producir en California una gasolina Clase AA con etanol en cualquier concentración, se tendría que ajustar la gasolina base a una PV máxima de 6.6 lb/plg² .

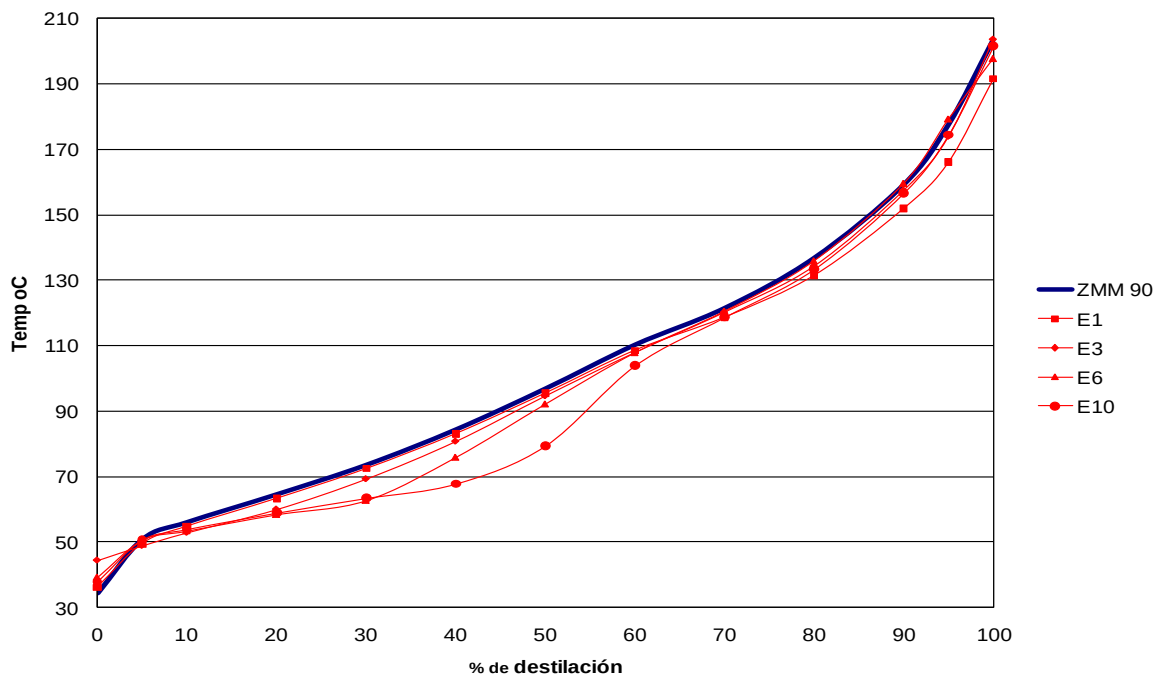
Destilación

La adición de etanol tiende a reducir la curva de destilación, especialmente en la primera mitad, afectando la temperatura T50, correspondiente al 50% de la masa evaporada, aunque las temperaturas, inicial y final, de destilación estén poco afectadas. En este sentido, agregar etanol en baja concentración tiene poca importancia para el comportamiento de los motores.

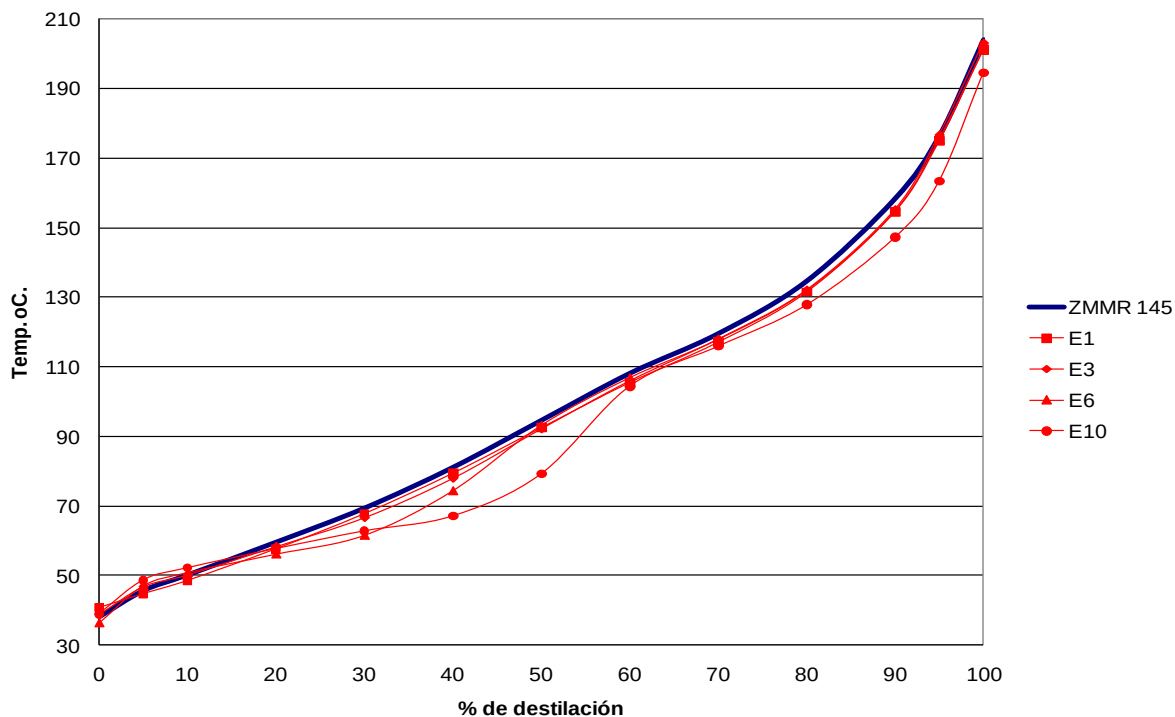
En complemento al análisis del comportamiento de la volatilidad de las gasolinas, se realizó la determinación del perfil de destilación de las mezclas gasolina-etanol, utilizando dos combustibles de diferente especificación de volatilidad. En este caso, las mezclas con concentraciones de etanol superiores a 3% volumen tienden a bajar las temperaturas de ebullición en la parte media de la curva, de acuerdo con lo que se observa en las **gráficas 7.8 y 7.9**

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 7.8 Perfil de destilación de las mezclas gasolina etanol Clase AA (ASTM D 86)



Gráfica 7.9 Perfil de destilación de las mezclas gasolina etanol Clase B (ASTM D 86)



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Las curvas de destilación consignan el comportamiento característico de las gasolinas mezcladas con etanol, siendo mayormente notoria la desviación del perfil de destilación de las gasolinas E6 y E10, respecto a la gasolina que no contiene etanol.

Sin embargo, todas las gasolinas base y las mezclas mantiene su perfil de destilación dentro de los parámetros especificados por la norma y, asimismo, presentan índices de manejabilidad (Driveability Index) dentro de los niveles requeridos por ASTM y los fabricantes de vehículos, como se observa en el **cuadro 7.4**.

El índice de manejabilidad se deriva de un modelo matemático empírico que incorpora las temperaturas al 10%, 50% y 90% de la destilación ASTM D 86, así como la concentración de etanol en la gasolina.

El índice de manejabilidad es una estimación cuantitativa que se asocia con condiciones aceptables en el arranque en frío del motor y la conducción a bajas temperaturas. Por lo tanto, la incorporación de etanol en concentraciones menores a 10% volumen no implicaría problemas de manejabilidad en los automotores debido a los cambios que se suscitan en los perfiles de destilación de las gasolinas.

**Cuadro 7.4 Especificación de volatilidad
e índice de manejabilidad de las gasolinas**

Gasolina	T₁₀, °C	T₅₀, °C	T₉₀, °C	Índice de manejabilidad
Base ZM 90	56.1	96.9	159.2	534
Mezcla E1	54.8	95.5	152	522
Mezcla E3	52.9	94.7	157.6	525
Mezcla E6	53.4	92.2	159.7	524
Mezcla E10	53.9	79.4	156.7	489
<i>Especificación ASTM D 4814</i>	<i>70 máx.</i>	<i>77-121</i>	<i>190 máx.</i>	<i>597 máx.</i>
Base ZM 145	50.2	94.6	158.3	517
Mezcla E1	48.6	92.5	154.6	506
Mezcla E3	50.3	92.2	155.2	511
Mezcla E6	50.9	93.2	154.7	519
Mezcla E10	52.2	79.2	147.2	476
<i>Especificación ASTM D 4814</i>	<i>65 máx.</i>	<i>77-118</i>	<i>190 máx.</i>	<i>591 máx.</i>

Tolerancia al agua y separación de fases

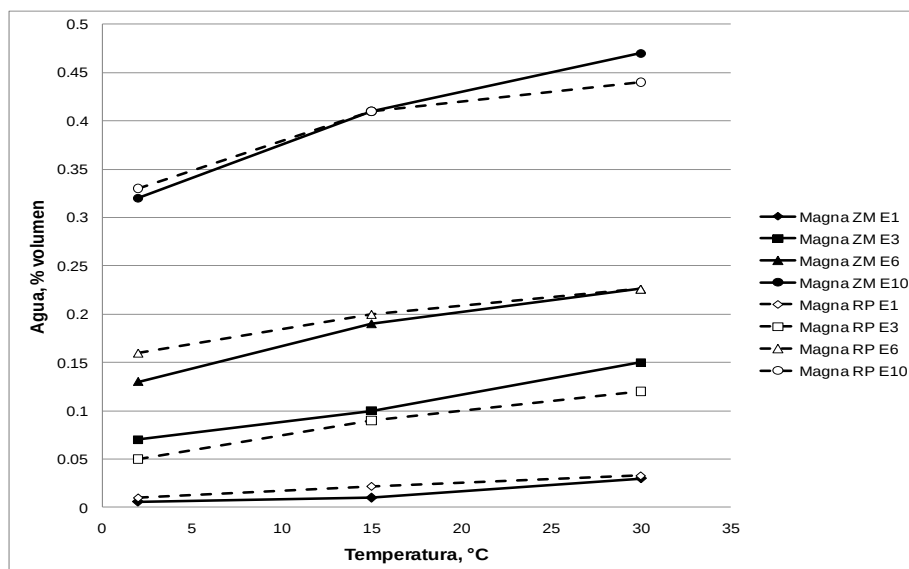
Normalmente, las mezclas con etanol pueden absorber pequeñas cantidades de agua, antes de que ocurra la separación de fases, dependiendo de la concentración de etanol, la temperatura y la composición. Las concentraciones de humedad tolerables por las mezclas gasolina-etanol utilizadas en estas pruebas, son ligeramente inferiores a las reportadas en la literatura.

Diversas fuentes consultadas reportan para la mezcla E5-E6, a temperatura de 15°C, una tolerancia al agua entre 0.22 y 0.3% volumen, así como entre 0.45 y 0.75% volumen para la mezcla E10, [4] [25] [26] [28]. En este estudio se observó para las mezclas E6 y E10 tolerancias al agua de 0.20 y 0.41% volumen, respectivamente, de acuerdo con lo que se observa en la **gráfica 7.10**.

En la misma gráfica se indica claramente que las mezclas con 6% de etanol estarán en la región de una fase si el contenido de agua en la mezcla se mantiene por debajo de 0.22%, en tanto que la mezcla E3 podrá alcanzar la región de dos fases si el contenido de humedad no fuera menor a 0.15%, cuando se encuentran a 30°C.

El rango de tolerancia al agua entre ambas mezclas podría considerarse irrelevante, sin embargo, la humedad del ambiente que pudiera introducirse durante el transporte y almacenamiento de la gasolina en la estación de servicio podría hacer la diferencia entre una mezcla estable o la presencia de dos fases.

Gráfica 7.10 Tolerancia al agua de las mezclas gasolina etanol.



Las mezclas con menor tolerancia al agua, como las que contienen 3% de etanol, en algunas situaciones pueden absorber vapor de agua de la atmósfera, dando lugar a la separación de fases.

El problema puede tornarse preocupante para motores con tanques con venteo abierto que operan en ambientes húmedos, como los motores marinos. Adicionalmente, un fenómeno más complejo podría suceder en motores de dos tiempos, al separarse el combustible del aceite lubricante [17].

El hecho de utilizar mezclas gasolina-etanol con concentraciones menores a 3% volumen, implica preocupaciones extras en lo que se refiere a las buenas prácticas de transporte, el manejo y almacenamiento del etanol y sus mezclas con gasolina en la terminal.

Pequeñas cantidades de agua en la mezcla, cercanas al límite de tolerancia al agua, pueden causar turbiedad antes de haber una separación de fases, con lo cual la calidad del combustible sería cuestionable y motivo de rechazo, por parte de los consumidores. Es importante resaltar que las gasolinas con 1% de etanol, a cualquier temperatura, tienen una tolerancia al agua inferior a 0.05% volumen.

Para dicha mezcla se pudo observar que, a diferencia de las otras, su comportamiento es muy parecido al de la gasolina sin alcohol, ya que cualquier cantidad de agua es prácticamente inmiscible y tiende a precipitar inmediatamente al fondo del recipiente, con el consecuente arrastre de alcohol hacia el fondo, por lo que definitivamente no debe utilizarse etanol en tan baja concentración.

Las líneas de comportamiento de tolerancia al agua corroboran también que además de la concentración de etanol, la temperatura es otro factor importante para mantener la mezcla estable.

Conforme la temperatura de la mezcla decrece, también se reduce la tolerancia al agua. Por ejemplo, el límite de tolerancia al agua de una mezcla E6 a una temperatura de 0°C podría ser similar a la de una mezcla E3 a 30°C. En general las pendientes de cambio en función de la temperatura son similares a las que se reportan en la literatura para las mezclas E6 y E10 [4] [26].

Con relación al efecto que pudiera tener el contenido de aromáticos, en mezclas con baja concentración de etanol, sobre el fenómeno de tolerancia al agua, se observa que la diferencia de 6% volumen de aromáticos entre las gasolinas utilizadas (31 vs 37% vol.) no es un factor que ofrezca ventajas o desventajas en la estabilidad de la mezcla, según se aprecia también en la gráfica 7.15.

French et al., publicaron que para mezclas con 5% de etanol, la diferencia en el límite de tolerancia al agua entre mezclas gasolina-etanol con 26 y 38% volumen de aromáticos es de aproximadamente 0.01% volumen en el rango de 0 a 30°C, en tanto que para una mezcla E10, con las mismas concentraciones de aromáticos y rango de temperaturas, la diferencia es de 0.04% vol. [26].

Por otra parte, para aquellas gasolinas en que pudieran estar presentes dos compuestos oxigenados como el MTBE y el etanol, los límites de tolerancia al agua son similares a los observados con aquellas gasolinas sin MTBE.

Mužiková et al [27], reportan que la presencia de 5% de ETBE en las gasolinas permite que las mezclas con 5% de etanol puedan incrementar la solubilidad del agua en 0.06% volumen en cualquier temperatura, sin embargo, en este estudio no se observaron diferencias con el MTBE, según se observa en el **cuadro 7.5**

La contaminación con agua es comúnmente causada por inadecuadas prácticas de almacenamiento del combustible a nivel de distribución o en la estación de servicio, así como la introducción accidental de agua durante la carga de combustible a los vehículos.

La preocupación más crítica de la tolerancia al agua es el potencial incremento de agua acumulada en el fondo de los tanques de almacenamiento, lo cual puede ocurrir cuando algunas mezclas gasolina-etanol en particular se vierten en un tanque que contiene suficiente agua para extraer parte o todo el alcohol de la mezcla.

**Cuadro 7.5 Tolerancia al agua (% vol.) de gasolinas
que contienen MTBE y etanol en su fórmula**

Etanol, % vol.	MTBE, % vol.	Oxígeno, % peso	15°C	30°C
3	0	1.0	0.1	0.15
3	7	2.3	0.1	0.16
6	0	2.1	0.19	0.22
6	7	3.4	0.20	0.21

Para determinar el efecto que tiene la presencia de agua por arriba de los límites de tolerancia de la mezcla, en lo que se refiere a la pérdida de etanol hacia la fase acuosa, se realizaron las pruebas correspondientes con las gasolinas E3, E6 y E10 a temperatura ambiente.

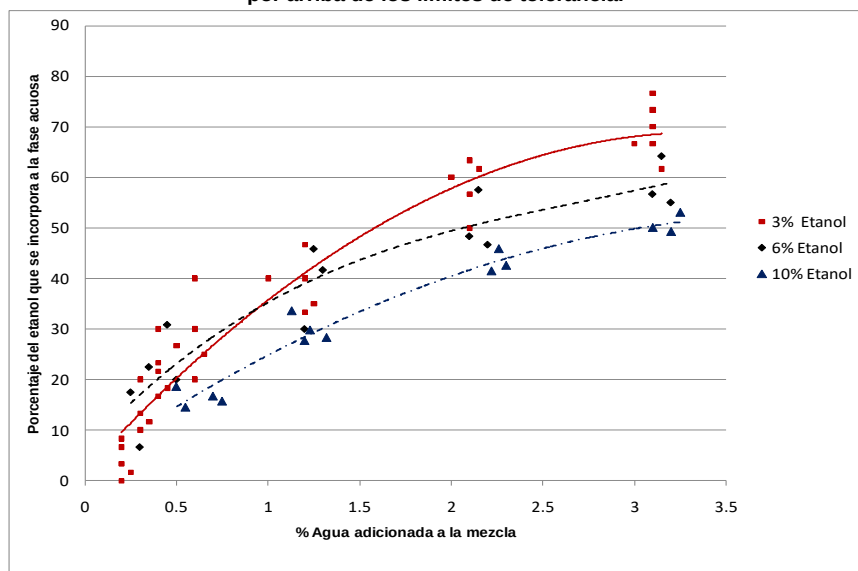
A cada una de las diversas gasolinas preparadas con etanol, se adiciona paulatinamente un volumen determinado de agua y se mide el volumen final de la fase acuosa, del cual se estima el volumen de etanol extraído del hidrocarburo

Se puede observar en la **gráfica 7.11** que al entrar en contacto las mezclas con concentraciones de agua relativamente pequeñas, la pérdida de etanol del hidrocarburo hacia la fase acuosa es significativa, con lo cual se corrobora que el alcohol tiende a permanecer preferentemente en el agua. Es importante señalar que las tasas de extracción del etanol de la fase hidrocarburo hacia la fase acuosa dependen de la forma en que se manipula la mezcla.

Cuando la agitación es intensa, ocurre una rápida transferencia del etanol hacia la fase acuosa, en aproximadamente 10 minutos, como podría suceder en el depósito de una estación de servicio que contenga agua durante la descarga de un autotanque. Si la mezcla se mantiene sin movimiento, el equilibrio se establece en una semana y no hay más del etanol hacia la fase acuosa, a menos que en cualquier caso la mezcla se ponga en contacto con más agua.

La gráfica muestra que una vez superado el límite de tolerancia al agua y con una concentración entre 1 y 1.5% de agua, la fase acuosa puede extraer entre 30 y 40% del etanol.

Gráfica 7.11 Pérdida de etanol en presencia de agua por arriba de los límites de tolerancia.



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

La segunda extracción con 2% volumen de agua en la mezcla gasolina-etanol puede causar que entre el 40 y 60% del alcohol presente originalmente en la gasolina se precipite hacia la fase acuosa. La tercera extracción, 3% volumen de agua, puede separar entre el 50 y 70% volumen del etanol, lo cual deterioraría notoriamente la mezcla.

En pruebas similares, realizadas por Mužíková et al, se observó que las mezclas E5 y E10 tienen una pérdida de entre 20 y 28% de etanol al entrar en contacto con 1% volumen de agua en la primera extracción, en tanto que en la tercera extracción alcanza 80% de etanol extraído [27].

Las curvas de pérdida de etanol hacia la fase acuosa denotan que, para una misma concentración de agua, la pérdida de etanol es menor conforme se utiliza más etanol en la gasolina. Sin embargo, es imprescindible que para cualquier concentración de etanol los sistemas de almacenamiento de las mezclas se mantengan libres de agua.

En tal sentido, los protocolos de acondicionamiento de las instalaciones que cambian al uso de gasolinas con etanol señalan la necesidad de verificar diariamente la ausencia de agua en el fondo de los tanques. No debemos soslayar que la fase acuosa al contener etanol y gasolina solubilizados, particularmente compuestos aromáticos, debe tratarse en su disposición como un residuo peligroso, pudiendo ser inflamable.

Otro riesgo asociado con la separación de fases es la potencial extracción de los aditivos de la gasolina hacia la fase acuosa. El efecto cosolvente del etanol es un aspecto estándar de los estudios de transferencia y destino del benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) en agua del subsuelo contaminada con mezclas gasolina-etanol.

Por lo tanto, deberán tomarse medidas de seguridad en su drenado y disposición, así como observar las normas ambientales [34]. Respecto al efecto que pudiera tener la humedad presente en el etanol anhidro dentro de los límites indicados por ASTM, los resultados de tolerancia al agua indican que no hay diferencia significativa cuando la humedad en el etanol utilizado se encuentra entre 0.23 y 0.9 % volumen para las mezclas E6 y E10.

Cuando se mantienen entre 2 y 30°C. La concentración más baja de humedad es prácticamente el límite máximo que establece la normatividad europea (0.24% vol.), en tanto que la segunda se acerca al límite de 1.0% que establece ASTM.

Sin embargo, para la mezcla con 3% de etanol, cuando la humedad en el alcohol es 0.9% volumen, se anticipa el fenómeno de turbidez en los límites de tolerancia al agua cuando las temperaturas descienden a 15 y 2°C. Europa maneja una especificación de 0.24% máximo, argumentando las bajas concentraciones de etanol en la gasolina (5% vol. en promedio) con el objetivo de evitar la separación de fases.

Este límite europeo es considerado conservador por los expertos, aunque más bien parece estar ligado con la protección a la corrosión de los sistemas de combustible y los motores de los vehículos [10].

Es importante considerar que una especificación más rígida en el contenido máximo de humedad para el etanol anhidro, si se pretende utilizar la mezcla E3, podría ser un obstáculo adicional para la incipiente industria del etanol combustible en México.

En tal sentido, se puede asegurar que la propuesta se adoptar en México la especificación de humedad máxima que establece ASTM, no implicaría riesgos para la estabilidad de las mezclas gasolina-etanol en concentración entre 6 y 10% volumen.

Los resultados que se presentan en la cuadro 7.6 corresponden al promedio de las pruebas efectuadas con las tres concentraciones de humedad en el etanol anhidro, en virtud de la similitud en los resultados.

En síntesis, los resultados del comportamiento observado en aquellas propiedades de las gasolinas sobre las cuales tiene efecto el uso de etanol nos llevan a concluir que las mezclas E6 y E10 ofrecen mejoras significativas en el aumento del índice de octano de las gasolinas base y una situación menos crítica en cuanto a la posible separación de fases por la presencia de humedad durante el manejo y almacenamiento de las mezclas.

Por otra parte, no es recomendable el uso de mezclas con 1% y 3% volumen de etanol, debido a la mejora marginal en el octanaje y la mayor probabilidad de riesgo de separación de fases en su manejo. Al emplear el etanol en muy baja concentración la mejora en el índice de octano, como principal propiedad en que se sustenta su uso, no es significativo para las gasolinas tipo Magna y más aún para las gasolinas tipo Premium. En el **cuadro 7.6** se resumen los resultados de las pruebas realizadas a las mezclas con diferentes proporciones de etanol.

Cuadro 7.6. Estimación del efecto promedio en las propiedades de las gasolinas debido a la adición de etanol

	1.0% vol. Etanol	3% vol. Etanol	6% vol. Etanol	10% vol. Etanol
Contenido de oxígeno, % peso	0.4	1.1	2.2	3.7
(RON + MON)/2 Pemex-Magna	+ 0.4	+ 1.0	+2.0	+3.2
(RON + MON)/2 Pemex-Premium	+ 0.3	+ 0.7	+1.3	+1.9
Presión de vapor, lb/plg ² (Promedio Clase AA y A)	+ 0.45	+ 0.65	+ 0.65	+ 0.70
Tolerancia al agua a 15°C, % vol.	< 0.02	0.1	0.2	0.41

La especificación de combustibles , NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, establecía límites mínimos y máximos de contenido de oxígeno para la gasolina Pemex Magna que se expende en las zonas metropolitanas críticas; sin embargo, es necesario considerar que no habría argumentos técnicos suficientes para justificar el uso de etanol con el contenido mínimo de oxígeno que indica la norma, que equivale a 3% volumen.

Pemex-Refinación debe considerar los efectos negativos que puede ocasionar la adición de etanol en concentraciones menores al 3%, particularmente en lo que se refiere a la estabilidad de las mezclas en presencia de humedad y los problemas que se generarían en las estaciones de servicio por la falta de control en el manejo del combustible.

Ajustes en las gasolinas para cumplir con las especificaciones

Muchos productores de gasolinas en el mundo sugieren que la sustitución de MTBE sin emplear etanol, puede ser más económica y requerir menos inversiones, si se utilizan componentes dentro de la refinería; sin embargo, la incorporación de etanol obedece a estrategias energéticas y ambientales o programas sociales, por lo que su uso es obligatorio en diferentes países.

Uno de los escenarios propuestos en el estudio “Potenciales y Viabilidad del uso de Bioetanol y Biodiesel para el transporte en México” [35], recomienda retirar el MTBE que se utiliza como oxigenante de las gasolinas en las zonas metropolitanas de Monterrey, Guadalajara y el Valle de México, e incorporar 6% volumen de etanol.

La adopción de dicho escenario implicaría la inmediata reducción de 5% del volumen total de la producción, así como la necesidad de incorporar otros componentes de alto octano para cumplir con las especificaciones de octanaje. Al retirar de la fórmula el equivalente en oxígeno (11% volumen de MTBE), la gasolina tendría una pérdida de tres unidades de índice de octano que no pueden solventarse con el 6% volumen de etanol.

En el caso específico de las gasolinas que se comercializan en las zonas metropolitanas de Guadalajara y el Valle de México, se deberá considerar también la reducción adicional en el volumen de producción debido al retiro de componentes ligeros, para poder ajustar la presión de vapor de la gasolina base, ya que la mezcla de ésta con etanol debe satisfacer el límite máximo especificado de 7.8 lb/plg² a lo largo de todo el año. Además de mantener los niveles de volatilidad y octano de las gasolinas, se deben conservar también los parámetros ambientales de composición.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Con el propósito de darle acomodo a las propiedades del etanol que impactan en las características de las gasolinas, particularmente en aquellas que se comercializan en las zonas metropolitanas denominadas críticas, es necesario ajustar el octano de la gasolina base y remover ciertos componentes de alta volatilidad para asegurar que pueden cumplirse los requerimientos de presión de vapor. En términos de formulación de gasolinas, la incorporación del etanol implica eliminar en su preparación corrientes como los butanos, pentanos y naftas de isomerización, las cuáles son de bajo costo y alto octano, para sustituirlas por otras de mayor valor.

Por lo anteriormente expuesto, es importante estimar cómo impactaría el uso de etanol en la producción de gasolinas al remover el MTBE de las mismas. Para ello se realizó un ejercicio utilizando un modelo de mezclado lineal. Se determinó cuál podría ser el efecto de la incorporación de etanol al ajustar el índice de octano y la presión de vapor de la gasolina base, considerando los parámetros de mezclado observados en los análisis del presente estudio.

No se analizaron los costos que implicaría cada una de las mezclas ni el efecto en el esquema integral del Sistema Nacional de Refinación. Se utilizó una fórmula cercana al promedio que se emplea en la refinería de Tula para preparar la gasolina Magna, así como las propiedades de corrientes obtenidas en la misma refinería y analizadas regularmente en los laboratorios del IMP.

En este ejercicio se mantuvieron constantes las proporciones de las naftas catalítica y de reformación, así como la gasolina base Premium para mantener la composición de olefinas y aromáticos cercana a los valores promedio que se observan en la ZMVM, aproximadamente 8% y 24% volumen, respectivamente. Se variaron las concentraciones de las naftas de isomerización, primaria hidro tratada y de alquilación para lograr el octanaje y la presión de vapor de especificación de una mezcla E6 prevista en el escenario 2 de la referencia anteriormente citada.

También se analizó una fórmula basada en la mezcla E6 pero con MTBE, para tratar de acercarse al límite máximo de oxígeno que hoy en día establece la norma de combustibles. Es importante señalar que en el presente ejercicio las proporciones volumétricas se ajustan para mantener el 100% de la producción; sin embargo, en el balance global de la refinería podría haber excedentes o déficit en los inventarios de aquellos componentes que se requieren para ajustar la mezcla.

En el **cuadro 7.7** se presentan los datos del primer ejercicio realizado, considerando el efecto que tendría la eliminación total y parcial del MTBE de la gasolina Magna y la incorporación de etanol.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 7.7 Estimación del efecto en la fórmula de la gasolina Magna debido a la sustitución de MTBE por etanol (% volumen)

Componente	Magna ZM	Sin oxigenar	E3	E6	E10	MTBE-E6
MTBE	11	-11	-11	-11	-11	-8.1
Etanol	0	0	+3	+6	+10	+6
Alquilado	--	+14.2	+14.7	+11	+5	+7.2
Primaria hidrotratada	--	-3.2	-0.2	+1.4	+3.4	+2.3
Isomerización	--	0	-6.5	-7.4	-7.4	-7.4
Presión de vapor, lb/plg ²	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
(R+M)/2	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0
Oxígeno, % peso	2.0	0	1.1	2.2	3.6	2.7

Para cualquier mezcla con etanol es notorio el impacto que tendría la remoción de los componentes ligeros (nafta de isomerización) para mantener los máximos permisibles de presión de vapor, siendo prácticamente del mismo orden para cualquier mezcla. Igualmente resalta la necesidad de incrementar las proporciones de gasolina de alquilación para compensar la pérdida de octano.

Se puede apreciar además que la gasolina E3 no tiene ventajas respecto a la gasolina formulada únicamente con hidrocarburos, en virtud de que se requieren cantidades similares de gasolina de alquilación para compensar la pérdida de octano. Con la adición de 10% de etanol se recupera prácticamente el octanaje de la fórmula, pero se mantiene la eliminación de los componentes ligeros.

Al conservar parcialmente el MTBE en la gasolina, con una concentración de casi 3% volumen, se logran resultados similares a la mezcla E10. La mezcla de 6% de etanol y 2.9% de MTBE equivaldría a un contenido de oxígeno de 2.7% peso. En otro ejercicio, se estimaron los efectos y ajustes derivados del empleo de una gasolina base sin oxigenar, considerando que tendría 2 unidades de índice de octano y 0.7 lb/plg² de presión de vapor por debajo de lo que especifica la norma para las gasolinas del Valle de México y Guadalajara.

En el **cuadro 7.8** se observan los resultados de las estimaciones realizadas.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 7.8 Estimación del efecto en la formulación de gasolinas oxigenadas a partir de una gasolina base (% volumen)

Componente	Base	MTBE	E3	E6	E10
Base	100	79.4	87	94	86.6
MTBE	0	+11	0	0	0
Etanol	0	0	+3	+6	+10
Alquilado	--	0	+10	0	0
Primaria hidrotratada	--	+1.3	0	0	+3.4
Isomerización	--	+8.3	0	0	0
Presión de vapor, lb/plg ²	7.0	7.8	7.8	7.8	7.8
(R+M)/2	85.0	87.0	87.0	87.0	87.0
Oxígeno, % peso	0	2.0	1.1	2.2	3.6

En el cuadro anterior se pueden comparar las implicaciones que tendría cada una de las mezclas con etanol para cumplir con las especificaciones de octano y presión de vapor. Nuevamente se puede observar que la gasolina E3, al tener una aportación marginal en el octanaje, tendría que compensarse con la adición significativa de gasolina de alquilación o cualquier otra corriente de alto octano.

Las proporciones de la mezcla E10 indican que para esta fórmula la gasolina base tendría que producirse con aproximadamente 3 unidades de índice de octano por debajo del especificado.

Todas las mezclas con etanol contribuyen en el superávit de naftas ligeras que tendrían que destinarse a regiones que puedan considerarlas en su mezclado, para lo deberán considerarse las implicaciones en la logística y los costos vinculados. Finalmente, la formulación de gasolinas con 6 y 10% de etanol tendrían un menor impacto en la pérdida de volumen y octano que generaría la eliminación total del MTBE de las gasolinas.

Asimismo, para aprovechar la disponibilidad de MTBE en las refinerías y contrarrestar la demanda de naftas de alto octano, sería conveniente continuar con el uso parcial de dicho oxigenante para la formulación de las gasolinas base al implementar el uso masivo de etanol combustible.

Conclusiones

La principal propiedad de las gasolinas es el índice de octano y el uso de etanol se justifica en la medida que aporta octanaje a la mezcla de manera significativa, como sucede con aquellas que contienen entre 6 y 10% de etanol.

Los resultados obtenidos por medio de este estudio evidencian que utilizar 1% y 3% de etanol anhidro en las gasolinas Pemex-Magna y Pemex-Premium no mejora significativamente su correspondiente índice de octano.

El beneficio marginal en el octanaje que resultaría del mezclado con etanol en muy baja concentración podría realizarse en las refinerías utilizando otras corrientes de naftas, sin necesidad de realizar las inversiones que implicaría el mezclado de etanol en muy baja concentración en las terminales.

Las mejoras que aporta el número de octano del etanol en las gasolinas Pemex-Magna y Pemex-Premium pueden ser significativas en el sistema de refinación para mezclas con 6% volumen de etanol o mayor contenido.

En lo que se refiere a los ajustes de volatilidad que deben realizarse a la gasolina base, como resultado de los efectos conocidos en el incremento de la presión de vapor, la adición de etanol en concentraciones entre 1% y 3% volumen implicaría remover compuestos ligeros en cantidades similares a las que se tendrían que eliminar para las mezclas con 6% o 10% de etanol.

Sin embargo, al ajustar la fórmula y mantener el combustible dentro de los límites de volatilidad que señala la normatividad, la refinería tendría una mayor pérdida en los volúmenes de producción de mezclas con 1 o 3% volumen de etanol, en comparación con las mezclas E6 y E10.

La propuesta de producir mezclas con menos de 3% de etanol, tiene también el inconveniente de la tolerancia al agua, en virtud de que aun cuando se establezcan procesos de control más estrictos para el manejo y almacenamiento, la humedad en el ambiente podría convertirse en un factor de riesgo para la estabilidad de la mezcla durante su manejo y almacenamiento.

El problema puede tornarse preocupante para los equipos con tanques con venteo abierto que operan en ambientes húmedos. La estabilidad de la mezcla E3 respecto a la tolerancia al agua estaría en mayor riesgo de separación de fases que si se utiliza la mezcla E6 originalmente propuesta.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Por todo lo anterior, para hacer técnicamente viable y segura la incorporación de etanol, así como cumplir con los objetivos del Programa de Introducción de Bioenergéticos, se propone continuar con el esquema de mezclado de 6% volumen de etanol anhidro y desechar la propuesta de formulación con 1% y 3% volumen de etanol.

Para compensar la pérdida de octano y evitar una mayor demanda de corrientes o gasolina base de alto octano, la refinería podría continuar recurriendo al uso de MTBE en la gasolina base, en concentración menor a 3% volumen, y realizar en la terminal la adición de 6% volumen de etanol, aprovechando el contenido máximo de oxígeno que establece la norma.

Conviene señalar que dicha mezcla no ha sido evaluada en lo que se refiere al comportamiento de los automotores y sus emisiones, por lo que en caso de considerar viable el escenario propuesto, será conveniente realizar las pruebas correspondientes para estimar el impacto que tendría su uso y solventar las condicionantes para su implementación.

También se deberá considerar si la presencia de un éter en la gasolina base puede causar incertidumbre o desviaciones en la determinación de la concentración de oxígeno y etanol al momento de verificar el contenido en la mezcla elaborada en la terminal, entre otros aspectos

Referencias

1. Programa de Introducción de Bioenergéticos. Secretaría de Energía. México, 2008.
2. Evaluación del uso de etanol en las gasolinas. Informe Final PSMAS-IF-21564-01. Proyecto F.21564. Instituto Mexicano del Petróleo. Marzo, 2009.
3. Control y seguimiento de la prueba piloto para la producción y uso de gasolina oxigenada con etanol en la TAR Cadereyta. Informe Final PSMAS-IF-21564-02. Proyectos F.21564 y F.47604. Instituto Mexicano del Petróleo. Marzo, 2009.
4. Fuel Ethanol: Industry Guidelines, Specifications, and Procedures. Renewable Fuels Association. RFA Publication # 960501, October 2005.
5. Worldwide Fuel Charter. Ethanol Guidelines. Proposed First Edition. ACEA, Alliance, EMA, JAMA. July 2008.
6. Bioetanol de Caña de Azúcar. Energía para el desarrollo sustentable. FAO, CEPAL, CGEE, BNDES. ISBN: 978-85-87545-26-8, Rio de Janeiro, Noviembre 2008.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

7. EPA Delays Decision on Ethanol Blends in Gasoline. Michael P. Walsh Carlines, Issue 2010-4, August 2010. Car Lines Web site: <http://walshcarlines.com/index.html>

8. Impact of E15/E20 Blends on OBDII Systems – Pilot Study CRC Report No. E-90 Coordinating Research Council, March 2010.

9. Procedures for Using the California Model for California Reformulated Gasoline Blendstocks for Oxygenate Blending (CARBOB) California Environmental Protection Agency, Air Resources Board, August 7, 2008

10. Guidelines for blending and handling motor gasoline containing up to 10% v/v ethanol. Prepared for the CONCAWE Fuels Quality and Emissions Management Group. Report no. 3/08, CONCAWE, Brussels, April, 2008.

11. Directrices para el Desarrollo de Especificaciones Mexicanas para el Bioetanol, para Mezclas con Gasolinas (E6) y Directrices para su Manejo e Infraestructura. Vânia Márcia Duarte Pasa, Cooperación Técnica Alemana (GTZ), Comisión Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE). September 2009.

12. Common ethanol fuel mixtures <http://en.wikipedia.org/wiki/>, 2010

13. Taiwan Profile & Fuel Quality Standards Update ACFA News Vol. 8, No. 8, No. 6, Asia Fuels Association Vol. 7 Issue 7 - November 2009.

14. Biofuels – at what cost? Government support for ethanol and biodiesel in Indonesia. The Global Subsidies Initiative of the International Institute for Sustainable Development. December 2008.

15. Indonesia Gears Up for Better Fuel and Air Quality. Asian Clean Fuels Association Vol. 7 Issue 7 - November 2009.

16. Indonesia: Bio-fuel Development. Anasia Silviati. US Commercial Service, August 2008.

17. Japan to Focus on Next Generation Biofuels. Japan Bio-Fuels Annual. Midori Iijima USDA Foreign Agricultural Service, January 2009.

18. Bio-Fuels Production Report 2006. Japan Bio-Fuels. Hisao Fukuda/Aaron Kingsbury/Kakayu Obara. USDA Foreign Agricultural Service, March 2007.

19 Francisco Garfías y Luis Díaz. Gasolinas Oxigenadas La experiencia mexicana. Fondo de Cultura Económica, UNAM, IMP, 2003

20. Replacing the Volume & Octane Loss of Removing MTBE From Reformulated Gasoline Ethanol RFG vs. All Hydrocarbon RFG. Robert E. Reynolds, Downstream Alternatives Inc. Final Report, May 2004.

21. Tanaka, et al. Effects of Ethanol and ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions. SAE Paper 2006-01-3382, Toronto, Canada. October 2006.

22. Act on the Quality Control of Gasoline and Other Fuels, Japan, August 2003

23. Environmental Specifications for Market Fuels to be Used for Vehicles Equipped with positive-ignition engines. Directive 2003/17/EC of The European Parliament and of The Council of 3 March 2003.

24. Study of Gasohol Properties as Alternative Clean Fuels for Transportation Fuels in Indonesia. The Fifth Asian Petroleum Technology Symposium 23–25 January 2007. Jakarta, Indonesia.

25. Automotive Fuels Reference Book. Owen, K., Coley, T. Chapter 11 Oxygenated Blend Components for Gasoline. Second Edition 1995. Society of Automotive Engineers, Inc.

26. Phase equilibria of ethanol fuel blends. Raymond French, Patrick Malone. Fluid Phase Equilibria, 228–229 (2005) 27–40.

27. Mužíková, et al Water Tolerance of Petrol-Ethanol Blends. Goriva i Maziva, 47, 1: 34-53, 2008

28. Mužíková et al. Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol. Fuel 88 (2009) 1351–1356.

29. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial de la Federación, 30 de enero de 2006, México, D.F. México. 64-82

30. Pumphrey, et al. Vapor pressure measurements and prediction for alcohol-gasoline blends. Fuel 79 (2000) 1405-1411.

31. Determination of the Potential Property Ranges of Mid-Level Ethanol Blends. Final Report. American Petroleum Institute. April 23, 2010.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

32. Ethanol/Petrol Blends: Volatility Characterization in the Range 5-25 Vol% (BEP525) CONCAWE, TREN/D2/454-2008-SI.2.522.69, Final Report, December 12, 2009

33. ASTM D 4814-07b Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. International (2007). Philadelphia,

34. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol Powers, et al. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2001 by CRC Press LLC.

35. Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México. Reporte Final. Secretaría de Energía, Banco Interamericano de Desarrollo, GTZ. Noviembre 2007.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Anexo A
Determinación de número e índice de octano en gasolinas

GASOLINA PEMEX-MAGNA											
		ZMM50	Base ZM 11	Base ZM 21	Base RP 30	ZMG 60	Morelia 70	Toluca 75	ZMM 55	SLP 100	Saltillo 110
BASE	RON	90.7	88.2	88.3	90.2	92.0	92.7	91.0	91.7	91.7	92.0
	MON	83.9	81.2	82.1	82.0	84.3	82.5	82.5	83.0	82.8	82.2
	(RON+MON)/2	87.3	84.7	85.2	86.1	88.2	87.6	86.8	87.4	87.2	87.1
1% Etanol	RON	91.3	88.9	89.2	90.8	92.5	93.2	91.0	92.5	92.5	92.5
	MON	84.6	81.6	82.2	82.0	84.2	83.0	82.4	83.2	82.8	82.5
	(RON+MON)/2	88.0	85.3	85.7	86.4	88.4	88.1	86.7	87.9	87.5	87.5
3% Etanol	RON	92.2	89.6	89.8	91.6	93.2	94.0	92.3	93.2	93.2	93.9
	MON	84.9	81.7	82.5	82.4	84.8	83.3	83.1	83.6	83.4	83.1
	(RON+MON)/2	88.6	85.7	86.2	87.0	89.0	88.7	87.7	88.4	88.3	88.5
6% Etanol	RON	93.7	90.9	91.8	93.0	94.6	94.8	93.2	94.4	94.3	94.5
	MON	84.9	82.6	83.1	83.2	85.6	83.9	83.7	84.0	83.8	83.3
	(RON+MON)/2	89.3	86.8	87.5	88.1	90.1	89.4	88.5	89.2	89.1	88.9
10% Etanol	RON	95.4	93.4	93.4	94.7	96.1	96.3	94.8	95.8	95.7	--
	MON	87.4	83.3	85.0	84.0	86.1	84.5	84.4	84.4	84.1	--
	(RON+MON)/2	91.4	88.4	89.2	89.4	91.1	90.4	89.6	90.1	89.9	--

GASOLINA PEMEX-PREMIUM						
		ZMM16	ZMG 65	Morelia 80	ZMM90	SLP 105
BASE	RON	95.7	97.4	96.4	97.9	97.5
	MON	87.4	87.3	88.0	87.0	87.0
	(RON+MON)/2	91.6	92.4	92.2	92.5	92.3
1% Etanol	RON	96.0	97.7	97.0	98.3	98.0
	MON	87.7	87.4	88.3	86.9	87.0
	(RON+MON)/2	91.9	92.6	92.7	92.6	92.5
3% Etanol	RON	97.0	98.4	97.6	98.9	98.5
	MON	87.8	87.6	88.7	87.2	87.2
	(RON+MON)/2	92.4	93.0	93.2	93.1	92.9
6% Etanol	RON	98.2	99.1	98.8	99.3	99.4
	MON	88.1	87.8	89.0	87.7	87.4
	(RON+MON)/2	93.2	93.5	93.9	93.5	93.4

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Anexo B

Presión de vapor de las mezclas gasolina-etanol (ASTM D 4953)

	Etanol, % volumen				
	0	1	3	6	10
ZMVM 50	7.2	7.58	7.72	7.81	7.99
ZMM 55	8.76	8.86	9.46	9.36	9.6
ZMM 115	8.44	8.68	8.99	8.83	8.99
ZMG 60	8.03	8.55	8.58	8.61	8.87
ZMG 85	8.41	8.88	8.74	8.82	8.8
SLP 100	8.54	8.96	9.17	9.27	9.32
Saltillo 110	10.13	10.3	10.56	10.69	10.78
Morelia 70	8.66	9.45	9.41	9.68	9.62
Toluca 75	10.13	10.58	10.62	10.48	10.63
Tol2 120	10.63	10.69	10.97	11.08	11.1
ZMVM 16	7.13	7.53	7.87	8.12	7.82
ZMM 90	7.79	8.51	8.48	8.35	8.6
ZMG 65	7.87	8.14	8.37	8.22	8.42
SLP 105	8.17	8.39	8.77	8.7	8.71
Morelia 80	8.09	8.72	8.95	8.99	9.0
ZMGR 140	9.88	10.17	10.28	10.36	10.14
ZMMR145	9.44	9.68	9.77	10	10.19

Presión de vapor de las mezclas gasolina-etanol (ASTM D 5191)

	Etanol, % volumen				
	0	1	3	6	10
ZMVM 50	7.37	7.89	8.14	8.18	8.11
ZMM 55	9.15	9.6	9.79	9.76	9.79
ZMM 115	8.73	9.22	9.59	9.36	9.63
ZMG 60	8.51	9.07	9.24	9.27	9.31
ZMG 85	8.64	9.11	9.38	9.4	9.36
SLP 100	8.96	9.59	9.83	9.73	9.7
Saltillo 110	10.37	10.83	10.97	10.99	11.08
Morelia 70	9.2	9.73	10.01	10.05	9.98
Toluca 75	10.49	10.72	10.91	10.91	10.88
Tol2 120	11.01	11.36	11.37	11.17	11.21
ZMVM 16	7.54	8.02	8.22	8.34	8.33
ZMM 90	8.31	8.7	8.89	8.85	8.88
ZMG 65	8.31	8.72	8.89	8.89	8.92
SLP 105	8.56	8.86	9.07	9.04	9.01
Morelia 80	8.3	8.95	9.11	9.08	8.99
ZMGR 140	10.23	10.46	10.58	10.62	10.57
ZMMR145	9.87	10.22	10.28	10.36	10.41

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Anexo C
Perfil de destilación de las mezclas gasolina-etanol

% Destilado	Temperaturas, °C				
	ZMMR 90	E1	E3	E6	E10
0	34.4	36.2	44.4	39.2	37.8
5	50.9	49.5	48.9	50.6	50.6
10	56.1	54.8	52.9	53.4	53.9
20	64.6	63.3	60	58.4	58.9
30	73.6	72.4	69.3	62.7	63.4
40	84.4	83.1	80.8	75.9	67.8
50	96.9	95.5	94.7	92.2	79.4
60	110.3	108.6	108	107.9	103.9
70	121.5	118.7	120.3	120.6	118.7
80	136.8	131.5	134.4	136	133.4
90	159.2	152	157.6	159.7	156.7
95	177.5	166.2	174.1	179.4	174.5
100	203.4	191.7	203.8	197.9	201.6
Indice de manejabilidad	534	522	525	524	489

% Destilado	Temperaturas, °C				
	ZMMR 145	E1	E3	E6	E10
0	38.2	40.8	38.9	36.4	39
5	45.7	44.8	46.9	47.1	48.7
10	50.2	48.6	50.3	50.9	52.2
20	59.6	57.7	58.4	56.2	57.7
30	69.4	67.8	66.7	61.6	62.8
40	81.1	79.4	78	74.4	67.1
50	94.6	92.5	92.2	93.2	79.2
60	108.1	105.5	106	106.9	104.4
70	119.5	117.1	118	117.9	115.9
80	134.6	131.5	132.1	131.9	127.8
90	158.3	154.6	155.2	154.7	147.2
95	176.3	174.9	176.7	175.4	163.4
100	203.9	201.2	203.1	201.1	194.6
Indice de manejabilidad	517	506	511	519	476

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Anexo D

Tolerancia promedio al agua de las mezclas gasolina etanol (% vol. agua)

Gasolina	Temperatura, °C		
	2	15	30
Magna ZM E1	0.006	0.010	0.030
Magna ZM E3	0.070	0.100	0.150
Magna ZM E6	0.130	0.190	0.226
Magna ZM E10	0.320	0.410	0.470
Gasolina	Temperatura, °C		
	2	15	30
Magna RP E1	0.010	0.022	0.033
Magna RP E3	0.050	0.090	0.120
Magna RP E6	0.160	0.200	0.226
Magna RP E10	0.330	0.410	0.440
Gasolina	Temperatura, °C		
	15	30	
7% MTBE-3% EtOH	0.100	0.160	
7% MTBE-6% EtOH	0.200	0.210	

2.3. Evaluación del uso de etanol al 6 % volumen. Propiedades y desempeño en vehículos

RESUMEN EJECUTIVO

Las acciones establecidas en el Programa de Introducción de Bioenergéticos de la Secretaría de Energía están encaminadas a brindar certidumbre para el desarrollo de la cadena de producción y consumo de biocombustibles, así como a fomentar la investigación para evaluar y conocer con mayor certeza los efectos desde la producción de insumos hasta su uso en la mezcla de combustibles para el transporte.

En respuesta a lo anterior Pemex-Refinación solicitó al Instituto Mexicano del Petróleo la realización de estudios experimentales y el análisis documental para estimar el comportamiento que tendrían las gasolinas, los automotores y sus emisiones al incorporar etanol anhidro en la gasolina.

Pemex-Refinación ha propuesto que la oxigenación de las gasolinas con etanol anhidro se realice en las terminales de almacenamiento y reparto (TAR) en una concentración aproximada de 2 % peso de oxígeno. Dicha concentración equivaldría al 11% volumen de MTBE que ha contenido en promedio la gasolina Pemex-Magna oxigenada en zonas metropolitanas y 6 % volumen de etanol anhidro.

Sin embargo, para cumplir con las especificaciones correspondientes, es necesario realizar algunos ajustes en la fórmula de la gasolina base sin oxigenar, debido a que el etanol tiende a aumentar la presión de vapor y el octanaje de las gasolinas. Por lo tanto, la experimentación se concentró en la evaluación comparativa de dos gasolinas oxigenadas, una con 6% de etanol y otra con 11% de MTBE, con especificaciones de la actual Pemex-Magna Zona Metropolitana del Valle de México, diferenciándose principalmente por el tipo y concentración de oxigenante.

La parte primordial del estudio consistió en una serie de ensayos en laboratorio para evaluar el comportamiento de las emisiones de escape y evaporativas en una flotilla compuesta por doce automóviles de tecnologías recientes.

El segmento vehicular seleccionado se evaluó por primera vez en México y para estimar el comportamiento de una muestra más amplia de automóviles la información se complementó con los resultados de estudios realizados anteriormente por la Institución sobre el mismo tema.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Se evaluó también, en condiciones de manejo y uso habituales de cada usuario, el comportamiento de una flotilla compuesta por catorce automotores que utilizaron continuamente gasolina oxigenada con etanol durante once semanas.

Además de la fase experimental antes descrita, se documentaron aspectos inherentes a la certificación de las propiedades de los insumos y sus mezclas, la compatibilidad de los materiales utilizados en la cadena de suministro y el sistema de combustible en los automotores, así como las experiencias en el manejo y uso de las mezclas de gasolina con etanol en baja concentración en otros países..

Al utilizar la mezcla con 6% de etanol las emisiones promedio de monóxido de carbono son 11% menores y los óxidos de nitrógeno se reducen en 8% respecto a la gasolina oxigenada con MTBE. Ambas diferencias son estadísticamente significativas, en tanto que los hidrocarburos del escape son prácticamente iguales en el promedio.

En el análisis de las emisiones de compuestos carbonílicos, aldehídos y cetonas, se cuantificaron diez compuestos identificados por la USEPA como aquellos que comúnmente se encuentran presentes en las emisiones de escape de los automotores. Entre ellos sobresalen por su concentración el formaldehído, el acetaldehído y la acetona.

Los factores de emisión promedio para cada compuesto se encuentran por debajo de un miligramo por kilómetro, pero la presencia de etanol tiende a formar principalmente una mayor cantidad de acetaldehído (22% en promedio), y en menor grado el formaldehído (16%); sin embargo, los cambios observados no son estadísticamente significativos.

En lo que concierne a la cuantificación de los compuestos clasificados por la USEPA como tóxicos que emiten las fuentes móviles, sobresalieron por su concentración el benceno, tolueno y xilenos, seguidos por el n-hexano y en menor proporción el etil benceno, 1,3 butadieno, acetaldehído y formaldehído.

El comportamiento de los compuestos tóxicos es similar en todos los vehículos ensayados y del análisis de varianza realizado entre las emisiones correspondientes a cada combustible, se establece que las diferencias no son estadísticamente significativas, a excepción de n-hexano. En las emisiones evaporativas es importante resaltar la concentración de compuestos aromáticos como el tolueno y los xilenos, presentes en ambos combustibles

Respecto a las pruebas para determinar el efecto del etanol en la evaporación de la gasolina almacenada en el sistema de combustible del vehículo se observa que el fenómeno no es notable en este tipo de unidades, equipadas con sistema de inyección de combustible y provistos de sistemas modernos de recuperación de vapores, cuando se mantiene la presión

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

de vapor en niveles similares para ambas gasolinas. El etanol no está clasificado por la USEPA como compuesto tóxico, pero su concentración estimada es notoria en los vapores de la gasolina que lo contiene. Sin embargo, es importante resaltar que al sustituir el MTBE por etanol, se eliminarían los vapores del éter que está considerado como tóxico.

En ese sentido, en el balance del impacto en el inventario de los tóxicos totales emitidos, deberá considerarse también la eliminación de los vapores de MTBE en otras fuentes. Mediante la especiación de las emisiones se estimó la reactividad específica de los hidrocarburos emitidos por el escape y evaporación para cada par-vehículo combustible.

En el caso de la emisión por escape, ambas gasolinas presentan reactividades similares, en tanto que en las emisiones evaporativas hay una tendencia de los hidrocarburos emitidos a ser más reactivos. Respecto al rendimiento de combustible, los vehículos presentan variaciones mínimas, inherentes a la repetibilidad propia y prácticamente no se observan diferencias en el promedio entre ambos combustibles.

En el mismo sentido, las emisiones de dióxido de carbono se mantienen prácticamente sin cambio entre ambas gasolinas. Por lo todo lo anterior, se puede inferir que la oxigenación de gasolina con etanol anhidro, bajo el esquema propuesto de sustitución equivalente de oxígeno y reformulación de la gasolina base, ofrece un comportamiento similar a la gasolina actualmente oxigenada con MTBE en vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones.

Del análisis conjunto con todos los estudios realizados en la Institución, se puede inferir que la emisión de los contaminantes reglamentados, ciertos compuestos tóxicos, así como la formación potencial de ozono, no tendrían un impacto significativo al utilizar uno u otro compuesto oxigenado en las gasolinas, si se controla la composición y propiedades en los niveles típicos actuales.

Adicionalmente, para evitar la tendencia de dichas mezclas a emitir mayor cantidad de hidrocarburos por evaporación será necesario diseñar la gasolina base con una menor presión de vapor. Sin embargo, en el inventario de tóxicos emitidos por las fuentes móviles, es necesario estimar el impacto que tendría el inminente aumento en la emisión de acetaldehído, así como una posible reducción de la emisión de formaldehído.

Los resultados cualitativos y cuantitativos de la prueba realizada con una flotilla de catorce vehículos que utilizaron continuamente, durante once semanas, una gasolina base Magna ZMVM con 6% v/v de etanol, mostraron que los vehículos pueden tener un desempeño similar al que se observa con las gasolinas oxigenadas con MTBE.

Las observaciones realizadas permitieron inferir que la Prueba Piloto en la TAR Cadereyta debería desarrollarse sin problema alguno en el comportamiento de los automotores; sin

embargo, la duración de la prueba no permite hacer conclusiones definitivas sobre el efecto que podría tener a largo plazo en todas las tecnologías que conforman el parque vehicular de las zonas metropolitanas que utilizan gasolinas oxigenadas. Sin embargo, se tiene un acervo importante de millones de vehículos en el mundo, de variadas edades y tecnologías, que hoy en día utilizan la mezcla con etanol.

Respecto a los materiales, metales, elastómeros y polímeros, que se encuentran en contacto con el etanol y sus mezclas, en las terminales de distribución y estaciones de servicio, los fabricantes de equipos y usuarios se basan en normas desarrolladas por ASME, NFPA y UL, por lo que la adaptación a los nuevos esquemas de producción de las gasolinas con etanol ha sido relativamente rápido y en términos generales hay consenso y disposición para garantizar un manejo seguro de los nuevos combustibles.

La mayor preocupación de los fabricantes de vehículos y los productores de combustibles se centra en los vehículos de mayor edad. Es obvio que los materiales utilizados en el sistema de combustible de los vehículos recientes han mejorado significativamente respecto al equipamiento original que utilizaban muchos vehículos antiguos, sin embargo, también es probable que un número importante de componentes ya hayan sido remplazados por partes compatibles con las gasolinas oxigenadas con etanol.

En resumen, los estudios internacionales de compatibilidad de los materiales utilizados en los sistemas de combustible de los automotores con las mezclas de etanol en baja concentración demuestran en muchos casos que su comportamiento es equiparable al que se observa con las gasolinas oxigenadas con MTBE o sin este.

La propuesta de Pemex para adicionar 6% v/v de etanol anhidro a las gasolinas oxigenadas, se sustenta en los trabajos hasta ahora desarrollados, pero también en una amplia experimentación internacional, mediante las cuales se puede inferir que el esquema propuesto para el uso de etanol combustible puede ser asimilado por la mayoría de los automotores que conforman el parque vehicular, con un programa adecuado de manejo y control de las gasolinas.

Antecedentes

El consumo de etanol como carburante para motores de combustión interna se ha duplicado en los últimos cinco años a escala mundial y se prevé que siga en aumento, como consecuencia de las restricciones ambientales al uso de MTBE y el déficit de octano por la creciente demanda de gasolinas, así como el incremento en los precios de los combustibles derivados del petróleo, entre otras razones, (CFDC, 2007).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

La mezcla de 90% v/v de gasolina con 10% v/v de etanol se denomina E-10 y es la forma más común de uso en los vehículos debido a que puede intercambiarse por la gasolina común, sin necesidad de realizar adaptaciones especiales a los sistemas de control aire/combustible de los motores, (Owen, 1995).

Brasil decidió en 1976 emplear una mezcla de 22% de etanol anhidro con gasolina para reducir su dependencia de las importaciones de petróleo y en los años subsecuentes reforzó el programa para desarrollar vehículos con diseños especiales, capaces de utilizar etanol y mezclas con proporciones variables de gasolina. Aproximadamente 40% de los automóviles en Brasil operan con 100% de etanol y el resto de los autos utilizan una mezcla con 22% de etanol. En la actualidad, Brasil tiene la proporción más alta de suministro de etanol para el transporte. Sustituye el 50% de su demanda de gasolinas con etanol, (Andrews, 2006).

Con el propósito de favorecer la actividad agrícola y reducir las importaciones de petróleo, el gobierno de los EUA ha reducido el impuesto de las gasolinas adicionadas con etanol y hoy en día es el primer productor mundial de etanol de maíz y betabel.

Aproximadamente el 40% de las gasolinas que se consumen en ese país contienen etanol en concentración aproximada a 10%, pero el etanol combustible reemplaza menos del 5% de la demanda total de gasolinas, (Andrews, 2006).

En Canadá la industria del etanol combustible apenas inicia pero ya hay más de 1400 estaciones de servicio que venden E-10 y algunas más que comercializan E-85. Asimismo, el gobierno canadiense programó satisfacer el 35% de su demanda con gasolinas E-10 en 2010, (Graham, 2008). Entre los países europeos, Suecia generalizó el uso de E-5 desde 2003. Colombia utiliza desde 2006 gasolina con 10% de etanol en ciudades mayores a 500 mil habitantes, (Ecopetrol, 2005).

Perú, Ecuador, Bolivia, Venezuela, República Dominicana, Jamaica y Paraguay están en vísperas de implementar programas similares, aprovechando su capacidad de producción de alcohol de caña, (CEPAL, 2007).

En México la producción de etanol anhidro como combustible es incipiente. El IMP ha realizado algunos estudios para determinar el comportamiento de los automotores que utilizan gasolina con etanol en bajas concentraciones, (IMP, 1999), (IMP, 2003), (Schifter, 2001), (DOF, 2008).

El Programa de Introducción de Bioenergéticos tiene el objetivo de brindar certidumbre para el desarrollo de la cadena de producción y consumo de biocombustibles, para su incorporación como elementos en la mezcla de combustibles para el transporte. Asimismo, en las acciones propuestas por el Programa resalta el fomento de la información y la investigación, para evaluar y conocer con mayor certeza los efectos desde la producción de insumos hasta su uso, y con

ello establecer los procesos y tecnologías más adecuadas, revisando los balances ambientales, económicos y energéticos.

El Programa propone además el desarrollo de experiencia por medio de la realización de una prueba piloto de la cual se obtenga información sobre los aspectos que son fundamentales para garantizar la participación del etanol en el mercado de los combustibles, (SENER, 2008).

La norma vigente que regula las especificaciones de los combustibles para la protección ambiental establece que antes de utilizar cualquier otro aditivo o combustible no previsto en la misma se debe proporcionar a las autoridades ambientales y de salud información completa sobre el producto que permita evaluar las ventajas ambientales del mismo y demostrar que por su uso no se afectarían los sistemas de control de los equipos o de los vehículos, ni se produce ningún efecto nocivo en la salud de la población, (DOF, 2006).

Las autoridades de los sectores energético y ambiental, así como el propio PEMEX decidieron efectuar estudios experimentales en México debido a ciertos factores que nos distinguen: la evolución en las características de las gasolinas mexicanas, la diversidad de tecnologías del parque vehicular, así como en altitud, clima y los niveles de contaminación de la atmósfera en algunas zonas metropolitanas; buscando con ello anticipar soluciones a potenciales problemas específicos para el caso mexicano.

Por lo anterior, Pemex-Refinación solicitó al Instituto Mexicano del Petróleo la realización de estudios experimentales y documentales para estimar el comportamiento que tendrían las gasolinas, los automotores y sus emisiones al incorporar etanol anhidro en la gasolina Pemex-Magna

Objetivo

Obtener resultados experimentales que permitan evaluar la conveniencia y proponer las condiciones en que debe utilizarse el etanol como oxigenante de las gasolinas que PEMEX-Refinación comercializa en México, así como las implicaciones técnicas inherentes.

Alcances del estudio

Determinar el comportamiento de las emisiones en doce vehículos de tecnología de bajas emisiones que utilizaron gasolina oxigenada con etanol en concentración de 6% volumen, para

complementar la información experimental disponible hasta ahora y estimar el impacto de la medida que se pretende implementar.

Realizar el seguimiento a una flotilla de catorce vehículos que utilizaron constantemente gasolina con 6% volumen de etanol durante once semanas, operando en condiciones de uso normales en la Cd. de México.

Llevar a cabo la actualización documental de los aspectos de manejo y seguridad inherentes a su transporte, almacenamiento y uso, así como los posibles efectos en la durabilidad y compatibilidad de los materiales expuestos al contacto de las gasolinas oxigenadas con etanol.

Evaluar en laboratorio el efecto de la gasolina mezclada con etanol sobre los sistemas de filtración en las distintas etapas de suministro de la gasolina y en los automotores.

Introducción .

El interés en la evaluación del comportamiento de las emisiones de los automotores se deriva de su impacto directo en la salud humana, su contribución en la formación de contaminantes secundarios y su aportación en la emisión de gases de efecto invernadero.

Si bien es cierto que el desarrollo de tecnologías para el control de emisiones ha sido exitoso para reducir la emisión de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos por kilómetro recorrido, el incremento en el número de vehículos y las distancias recorridas por ellos ha disminuido una parte significativa de esos beneficios, dando como resultado que las emisiones vehiculares continúan siendo preocupantes desde la perspectiva de salud humana, (HEI, 2007).

Mientras que esas emisiones están presentes con todos los combustibles utilizados en los vehículos, los factores de emisión y su composición pueden variar significativamente de un combustible a otro.

Conforme se tiene un mayor entendimiento científico del impacto de las emisiones, el análisis detallado de los hidrocarburos emitidos se torna importante, debido a que diferentes especies de hidrocarburos pueden tener distintos efectos directos en la salud humana, así como diferente propensión a la formación de ozono troposférico.

En referencia a los hidrocarburos individuales y otros compuestos volátiles, la atención se ha centrado en el grupo de compuestos tóxicos emitidos al aire por las fuentes móviles a gasolina (MSAT), denominados así por su conocida o presunta peligrosidad a la salud humana.

El formaldehído y el acetaldehído son de particular interés en la perspectiva del uso de alcoholes como combustibles, debido a que se forman directamente en la combustión, (Ca EPA, 1999). También cobran importancia todas las especies emitidas por el escape o evaporación, ya que en diferente grado contribuyen a la formación de ozono. El CO₂ emitido por los automotores no tiene un efecto directo en la salud humana, pero al igual que el resto de las emisiones de CO₂, contribuye en los efectos de cambio climático global.

El presente estudio consistió primordialmente de una serie de ensayos en laboratorio para evaluar el comportamiento de las emisiones de escape y evaporativas en doce automóviles de tecnologías y año-modelo recientes, con la finalidad de complementar la información experimental generada en años anteriores respecto al mismo tema. La experimentación está dirigida al uso del etanol en baja concentración (6% v/v). El protocolo experimental se diferencia de los estudios internacionales reportados en años recientes principalmente en las características de las gasolinas evaluadas.

La mayoría de los casos se refieren al uso de gasolina E-10, en algunos lugares se han estudiado mezclas con 20% v/v, muy pocos han evaluado la mezcla E-5 y prácticamente no hay estudios donde se evalúe la mezcla E-6. Asimismo, todos realizan la comparación respecto a gasolinas sin oxigenante alguno.

Vehículos utilizados

Basados en las estadísticas de ventas de automóviles de los últimos ocho años, se realizó una propuesta de las marcas y submarcas, así como del año-modelo de los vehículos a utilizar en las pruebas de laboratorio. Se propuso utilizar cuatro vehículos en circulación que cumplieron con la normatividad de emisiones Tier 1 en México, entre los años de 2000 a 2005 y ocho vehículos que cumplen con los límites de emisión máximos permitidos por los estándares A y B de la norma NOM-042-SEMARNAT-2003 para vehículos nuevos, (DOF, 2005).

Después de ajustar el número de unidades a los alcances previstos en el estudio y verificar la disponibilidad de las marcas, submarcas y año-modelo, la flotilla de evaluación de emisiones quedó integrada de la siguiente forma **(cuadro 4.1)**:

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 4.1 RELACIÓN DE VEHICULOS UTILIZADOS EN PRUEBAS DE LABORATORIO

Año Modelo	Marca	Submarca	Desplazamiento, litros	Cilindros	Sistema de combustible	Catalizador	Odómetro km
2001	G M	Monza	1.6	4	MPFI	Tres Vías	101,314
2003	Chevrolet	Express	5.7	8	MPFI	Tres Vías	61,742
2005	Honda	Civic	1.8	4	MPFI	Tres Vías	27,122
2006	Nissan	Platina	1.6	4	MPFI	Tres Vías	36,712
2006	Chrysler	Voyager	3.3	4	MPFI	Tres Vías	15,142
2006	Nissan	Tsuru	1.6	4	MPFI	Tres Vías	69,382
2006	Ford	F-150	4.2	6	MPFI	Tres Vías	71,692
2007	VW	Jetta	2	4	MPFI	Tres Vías	13,778
2008	GM	Chevy	1.6	4	MPFI	Tres Vías	679
2008	Dodge	Attitud	1.6	4	MPFI	Tres Vías	6,061
2008	Ford	Econoline	4.6	6	MPFI	Tres Vías	19,364
2008	Peugeot	2006	1.6	4	MPFI	Tres vías	13,837

Los vehículos solicitados para las pruebas de laboratorio se obtuvieron por medio de arrendamiento con una agencia, así como del área de servicios de la Institución, permaneciendo en el laboratorio cada uno de ellos por un periodo de 10 días dedicados exclusivamente a la secuencia de pruebas.

Algunos de los vehículos propuestos por los fabricantes de vehículos no se encontraron disponibles en la agencia arrendadora o la institución, pero se sustituyeron con otros de características y marca que no se habían evaluado anteriormente.

Antes de iniciar la secuencia de pruebas, cada vehículo fue sujeto de una inspección visual de sus condiciones mecánicas, configuración e integridad de los componentes del motor, así como de los sistemas de combustible y recuperación de vapores, con la finalidad de garantizar la ausencia de problemas que pudieran poner en riesgo la integridad del personal y las instalaciones, así como la obtención de datos confiables.

Al concluir la inspección visual se realizaron dos pruebas de emisiones Hot-505 para estimar los niveles de emisión y verificar la repetibilidad entre mediciones. Las pruebas se llevaron a cabo en las condiciones en que se reciben los automóviles y no se realizó reparación ni ajuste alguno a las unidades, por lo que en caso de presentar problemas de altas emisiones o repetibilidad se rechazaron para ser sustituidas por otras.

Combustibles

Debido a que los principales problemas de contaminación por ozono y otros compuestos se presentan en las zonas metropolitanas del Valle de México (ZMVM) y Guadalajara (ZMG), donde se considera que la atmósfera es más sensible a las emisiones de los automotores, se acordó con Pemex-Refinación concentrar los esfuerzos de evaluación de laboratorio en la fórmula de gasolina Pemex-Magna ZMVM, con la finalidad de tener evidencias sobre el comportamiento de gasolinas con composición y volatilidad restringidas por la normatividad, (INE, 2006).

La propuesta de Pemex-Refinación considera la oxigenación de las gasolinas con etanol anhidro en una concentración aproximada de 2 % peso de oxígeno. Dicha concentración equivaldría a 5.8% volumen de etanol, así como al 11% volumen de MTBE que ha contenido en promedio la gasolina Pemex-Magna oxigenada que se distribuye en las zonas metropolitanas que así lo requieren.

Por lo tanto, los estudios para determinar el comportamiento de los automotores y sus emisiones en laboratorio se concentraron en la evaluación comparativa de dos gasolinas oxigenadas, una con 6% de etanol y otra con 11% de MTBE, (Pemex, 2007).

Se vigiló que la presión de vapor cumpliera con la especificación AA de la norma para la actual Pemex Magna ZMVM y fuese similar para ambas gasolinas, con el propósito de evitar un sesgo en la determinación de las emisiones evaporativas, diferenciándose principalmente por el tipo y concentración de oxigenante.

Las gasolinas se formularon en laboratorio a partir de corrientes de naftas obtenidas de la refinería de Tula (Gasolina catalítica, hidro tratada, de isomerización, reformada, alquilado ligero y MTBE). Se determinaron en laboratorio las características básicas de composición, números de octano, contenido de azufre y presión de vapor Reid (PVR) de cada una de las corrientes obtenidas en la refinería **(cuadro 4.2)**.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

**Cuadro 4.2 Características de las corrientes utilizadas
(Muestreo en Ref. Tula, 12-septiembre-2008)**

PRUEBA	METODOS	CORRIENTES DE NAFTAS				
		CATALITICA	REFORMADO	ALQUILADO	ISOMERO	HIDROTRATADA
PVR, lb/plg ²	ASTM D 323	7.56	6.21	5.66	15.61	1.26
RON	ASTM D 2699	90.4	89.2	96.5	85.2	44.4
MON	ASTM D 2700	78.5	80.2	92.1	84.4	44.1
R+M/2	D-2699/D2700	84.5	84.7	94.3	84.8	44.3
Aromáticos, % vol.	CAN/CGSB.-3	14.1	41.1	0.6	0.1	14.2
Olefinas, % vol.	CAN/CGSB.-3	44.9	2.35	02	0.2	4.2
Azufre, ppm	D 5453/ D 4294	2660	5.6	1.1	1.0	4.3

Con las características reportadas por el laboratorio y utilizando un modelo lineal de mezclado, así como diferentes proporciones de naftas, se estimaron las propiedades requeridas para cada gasolina. Las diversas gasolinas propuestas se prepararon en volumen suficiente para cotejar las propiedades en el laboratorio analítico.

La gasolina catalítica presentó un alto contenido de azufre, por lo que fue necesario limitar su concentración en las fórmulas, debiendo utilizar una mayor cantidad de gasolinas de reformación y alquilación para compensar la pérdida en el índice de octano. Debido a la complejidad para poder cumplir con todas las propiedades, dentro de un margen de variación permisible, al utilizar las corrientes disponibles, se adoptaron criterios para priorizarlas con base en el impacto que se tiene en las emisiones, de tal forma que los cambios involuntarios en otras propiedades no afectaran el resultado que se buscaba para una variable en específico.

Por lo tanto, en el cálculo y formulación de las gasolinas se vigiló primeramente y en orden descendente, los aromáticos, las olefinas, la presión de vapor, el contenido de azufre y, finalmente, la temperatura final de ebullición, dando mayor flexibilidad en el número de octano.

Las diferentes fórmulas propuestas se diseñaron con el propósito de responder a las necesidades particulares del estudio y la especificación definida, pero se trató de replicar en lo posible las proporciones que utiliza Pemex-Refinación en la preparación de las gasolinas oxigenadas comerciales de la zona metropolitana de la Ciudad de México.

En la implantación de un programa de uso de etanol el esquema actual de preparación de la gasolina terminada se modificaría, debiendo producirse la gasolina base en la refinería, que al

mezclarse con etanol en la terminal, cumpla con las especificaciones que señala la norma para cada región y estacionalidad.

En ese contexto, el esquema convencional de formulación de las gasolinas oxigenadas en las refinerías, así como el proceso de certificación de las características de las gasolinas terminadas, deberán adecuarse a las nuevas necesidades.

Etanol anhidro

La Unión Europea, Brasil y Estados Unidos, principales productores y consumidores de etanol combustible, han emitido sus propias especificaciones y en todas ellas se manifiestan ciertas similitudes, en virtud que se derivan de la especificación originalmente propuesta por Brasil; sin embargo, hay ciertas diferencias que responden principalmente a las condicionantes del mercado, las condiciones climáticas y la materia prima de donde provienen.

La diferencia fundamental en los tres estándares se refiere al contenido de agua permisible y a la fecha no hay consenso al respecto, (Task Force, 2007). El estado de California ha adoptado también la especificación ASTM D 4806 en todos sus parámetros, a excepción del contenido de azufre.

El estado de California ha adoptado también la especificación ASTM D 4806 en todos sus parámetros, a excepción del contenido de azufre (<10 ppm), pero con restricciones adicionales en el contenido de benceno, aromáticos y olefinas, cuidando con ello que el desnaturalizante utilizado no resulte en el incumplimiento de las especificaciones rigurosas que impone a las gasolinas reformuladas. En ese sentido, es importante considerar el tipo de gasolina o compuestos permitidos para tal fin.

En general se recomienda el uso de gasolina natural con ultra bajo contenido de azufre, componentes de las gasolinas, MTBE, ETBE o mezclas de alcoholes superiores en concentración menor a 2%, que lo hagan no apto para el consumo humano, pero si para el uso en automotores, (ASTM, 2008).

Adicionalmente, las asociaciones de fabricantes de vehículos del mundo propusieron preliminarmente en 2008, por medio del Worldwide Fuel Charter , unas pautas para el etanol combustible donde se trata de homologar la especificación del etanol que pretenda utilizarse en mezclas con gasolina en concentración inferior o igual a 10% volumen, (WWFC, 2008).

El estándar, presentado para comentarios de los agremiados, se basa en las tres especificaciones descritas con anterioridad y trata de conjuntar y responder a las necesidades de todas las regiones, sustentando su propuesta en argumentos técnicos que garanticen el adecuado desempeño de los automóviles.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En el **cuadro 4.3** se presentan las diferentes especificaciones señaladas.

Es importante mencionar que la especificación ASTM es la única que considera el análisis del etanol anhidro una vez desnaturalizado, por lo que no puede compararse directamente con las otras especificaciones, a menos que se estimen las propiedades como etanol sin desnaturalizar, como sucede en las demás.

Las especificaciones para el etanol combustible particularmente buscan evitar problemas de corrosión en los componentes metálicos de los sistemas de suministro de combustible de los vehículos, así como la obstrucción de filtros e inyectores. En ese sentido, se debe vigilar la presencia de promotores de la corrosión como el agua y los iones metálicos

Cuadro 4.3 Especificaciones de etanol para mezclado con gasolinas

PROPIEDAD	EUA ASTM D 4806-08	Brasil Anhidro	Unión Europea EN 15376	WWFC Ethanol Guidelines
Etanol, % vol, min.	92.1	99.6	96.8	99.2
Metanol, % vol, máx.	0.5	---	1.0	0.5
Densidad a 20°C, kg/m3, máx.	---	791.5	---	791.5
Gomas lavadas, mg/100 ml, máx.	5.0	---	---	---
Contenido de agua, % vol.	1.0	0.4	0.24	0.3
Desnaturalizante, % vol.	1.96 – 5.0	No	Cada país	Cada país
Cloro inorgánico, ppm. máx.	40	---	25	10
Cobre, mg/kg, máx.	0.1	0.07	0.1	0.1
Acidez como ácido acético, % peso (mg/l), máx.	0.007 (56)	0.0038 (30)	0.007	0.007
pH _e	6.5 – 9.0	---	---	6 – 8
Azufre total, ppm, máx.	30	---	10	10
Sulfatos, ppm, máx	4	---	En análisis	4
Conductividad eléctrica, microS/m, máx	---	500	---	500
Fósforo, mg/l, máx.	---	---	0.5	0.5
Color	Permitido	Requerido	Permitido	Permitido
Apariencia	Clara y brillante	Clara y brillante	Clara y brillante	Clara y brillante

Debido a que la Prueba Piloto tiene entre sus diversos propósitos el generar información sobre la capacidad de la industria de los bioenergéticos, así como de las propiedades y calidad del etanol producido para uso combustible, Pemex-Refinación solicitó a SAGARPA el padrón de los productores nacionales que podrían suministrar el etanol para los estudios de laboratorio, campo y la Prueba Piloto en la TAR Cadereyta.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

De los tres productores sugeridos; Ingenio La Gloria, Ingenio San Nicolás y Destiladora del Papaloapan, únicamente el primero contaba con producto disponible en la cantidad requerida, por lo que se procedió a solicitar el envío de muestras y resultados de los análisis del etanol producido.

El etanol anhidro utilizado en las pruebas se adquirió en el Ingenio La Gloria, en Veracruz.

Para evaluar el cumplimiento de las propiedades que debe reunir el etanol anhidro que se utiliza mezclado con las gasolinas como combustible, se tomaron como referencia las especificaciones del estándar ASTM D 4806-08 (ASTM, 2008), en virtud de que no se han emitido en México los reglamentos ni las normas correspondientes a las propiedades que deben tener los bioenergéticos

Determinación de emisiones

Las pruebas para la determinación de emisiones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Emisiones Vehiculares y Ensayo de Motores. Se utilizaron las dos celdas disponibles equipadas con dinamómetros de chasis, provistos de sistemas de carga eléctrica e hidráulica, así como de rodillos de 48 y 12 pulgadas de diámetro, respectivamente, los cuales se integran a un sistema de muestreo a volumen constante (CVS) y un sistema de análisis para cinco gases (CO, CO₂, hidrocarburos totales, metano y NO_x), marca Horiba.

El equipo descrito y los procedimientos de muestreo y medición cumplen con las especificaciones señaladas en los procedimientos de prueba del Code of Federal Regulations de los Estados Unidos de Norteamérica y la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-11-1993, (CFR, 2000).

Las pruebas con las gasolinas seleccionadas para el estudio se realizaron secuencialmente, es decir, sin recorrido de por medio, debido a que el efecto en las emisiones de uno u otro oxigenante es inmediato. Antes de iniciar la secuencia de pruebas de emisiones de cada combinación vehículo-combustible, las unidades se acondicionaron para garantizar su operación estable y evitar el efecto de "arrastre" del combustible previamente utilizado.

En tal sentido, se diseñó un programa de acondicionamiento de los automotores, como se ha llevado a cabo en los experimentos de estudios previos. El proceso de lavado, purga y acondicionamiento de los sistemas de combustible y de recuperación de vapores, consistió en términos generales en el drenado total del combustible almacenado en el tanque, la recirculación del combustible de prueba con el vehículo operando primeramente en ralentí durante 10 minutos y en seguida con un recorrido aproximado de 5 km por las calles de la Institución.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Después de esta fase el vehículo se abasteció con un nuevo volumen de gasolina, con la cual se realizó una prueba LA-4. Al concluirla se verificó el volumen del tanque de gasolina, se ajustó al nivel requerido cuando fue necesario y se procedió nuevamente a realizar la prueba definitiva de acondicionamiento LA-4 para mantener el vehículo en reposo durante 12 horas, de conformidad con lo que establece el procedimiento de prueba FTP-75.

En el FTP el automóvil inicia la prueba con un arranque en frío y desarrolla un protocolo de manejo de 18 ciclos que simula un recorrido urbano; se detiene por 10 minutos y repite 5 de los 18 ciclos iniciales. El patrón de manejo del primer ciclo es conocido como LA-4 y fue desarrollado en 1960 para representar el patrón de manejo promedio de un auto que circula en el tráfico de la Ciudad de Los Ángeles de aquella época.

Desde el arranque y durante las tres fases consecutivas que comprende la prueba (transitorio arranque frío, manejo estabilizado y transitorio arranque caliente) se analizan los gases muestreados en las bolsas y se determina la concentración de cada uno de los contaminantes primarios sujetos a regulación. Con los resultados del análisis y la información de las variables de muestreo se realiza un balance de materia para determinar la masa emitida de cada contaminante, expresada en gramos por kilómetro, así como el rendimiento de combustible en kilómetros por litro.

La determinación de emisiones FTP-75 con cada combustible se realizó por duplicado. Para calificar la repetibilidad y garantizar la ausencia de efectos de arrastre de combustible o problemas ajenos a la propia evaluación del combustible, se adoptó el criterio propuesto en el programa Auto/Oil de los EUA, en el cual la relación entre la emisión alta y baja de dos mediciones consecutivas debe ser menor a 1.33 para HC, menor a 1.7 para CO y menor a 1.29 para NOx.

En caso de no cumplirse esta condicionante, se realizó una tercera prueba de emisiones, (Durbin, 2008). Para la cuantificación de las emisiones evaporativas estáticas, con el motor sin operar, se utilizó la caseta sellada de muestreo (SHED). Se propuso la medición de las emisiones de reposo en caliente (Hot Soak) que corresponde a la fase inmediata de la prueba FTP-75.

Con base en la experimentación previa en el laboratorio con automotores de la tecnología a evaluar, así como en resultados reportados en la literatura relacionada con el tema, se puede estimar que las emisiones de reposo diurno para gasolinas con presión de vapor menor a 8 lb/plg², por lo general son de magnitud similar a las que se presentan en el reposo caliente, (Degobert, 1995).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En las tres etapas del FTP-75 se midió la emisión de compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) presentes en las emisiones de escape, utilizando la técnica que consiste en formar complejos derivados de la 2,4 dinitro-fenilhidrazina, mediante la adsorción de gases en cartuchos impregnados con ese reactivo.

En la Sección de Análisis Orgánico se realizó la extracción de los cartuchos, así como la identificación utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución, donde se separan y cuantifican cada uno de los complejos formados. Se cuantifican por lo general diez de los trece compuestos identificados por la USEPA como aquellos que comúnmente se encuentran presentes en las emisiones de escape de los automotores.

Para analizar los hidrocarburos de C₃ hasta C₁₂, presentes en bajas concentraciones en las emisiones de escape de los automóviles que cumplen con la normatividad Tier 1 y posteriores, las bolsas con muestras de gases diluidos del sistema CVS y SHED se conectan a un auto muestreador el cual las inyecta de manera programada a un sistema crio concentrador marca Entech Modelo 7100A.

La muestra concentrada pasa a un cromatógrafo Agilent 6890N provisto de detector FID y una columna de metil fenil silicón de 100 metros y 0.25 micrómetros. Los compuestos de uno y dos carbonos se analizan en otro cromatógrafo Agilent 6890N equipado con detector FID y una columna Plot/Q de 30 metros y 0.32 micrómetros.

En los automóviles la reactividad de un compuesto orgánico volátil (o una mezcla de ellos emitidos por un auto) no se evalúa en términos de la cantidad de ozono producido en un episodio particular, sino en términos de la máxima cantidad posible de ozono que puede producir cuando se emita a la atmósfera, es decir su potencial a la formación de ozono.

Las diferentes especies de los gases orgánicos, a excepción de metano (NMOG), exhiben distinta propensión a promover la formación de ozono. La formación potencial de ozono (FPO) y la reactividad específica (RE) de las emisiones de escape son los factores que determinan el impacto ambiental de un vehículo automotor, entre otros.

Por lo tanto, para la medición de FPO y RE es necesario tener una descripción detallada de los compuestos orgánicos emitidos por los autos, (Carter, 2007). Típicamente, la FPO de escape se expresa en gramos de ozono por kilómetro. En tanto que para las evaporativas se expresa en gramos de ozono por prueba.

La FPO se calculó por medio de la siguiente ecuación:

$$FPO = \sum NMOGi \times MIR$$

La reactividad específica de las emisiones de escape y evaporación se calculó como la reactividad promedio ponderada de las especies de NMOG presentes en la emisión, de acuerdo con lo siguiente:

$$RE = (\sum NMOGi \times MIRi) / \sum NMOGi$$

Con los factores de emisión de hidrocarburos, reportados en mg/km y mg/prueba, se estimó el potencial de formación de ozono de cada par vehículo-combustible, así como la reactividad específica del combustible probado, con la finalidad de evaluar su posible impacto en la calidad del aire, (Lowi, 1990).

Son muchas las fuentes que emiten compuestos tóxicos en el aire ambiente. Los tóxicos en el aire comprenden un grupo diverso de contaminantes que, con suficiente exposición, se conoce o sospecha que causan efectos adversos en la salud humana, incluyendo cáncer, efectos en el desarrollo de órganos o tejidos, y daños en los sistemas inmunológico, neurológico, reproductivo o respiratorio.

En 2007 la USEPA publicó un listado 21 compuestos o clases de compuestos denominados tóxicos del aire, emitidos por las fuentes móviles (MSAT, por sus siglas en inglés), de acuerdo con lo siguiente(**cuadro 4.4**):

Cuadro 4.4 Tóxicos emitidos al aire por las fuentes móviles, (USEPA, 2007).

Acetaldehído	Emisiones diesel	MTBE
Acroleína	Etilbenceno	Naftaleno
Compuestos de Arsenico	Formaldehído	Compuestos de Níquel
Benceno	n-Hexano	Materia Orgánica Policíclica
1,3 Butadieno	Compuestos de Plomo	Estireno
Compuestos de Cromo	Compuestos de Manganeseo	Tolueno
Dioxinas/Furanos	Compuestos de Mercurio	Xilenos

Las fuentes móviles son las principales emisoras de algunos de los compuestos tóxicos debido a que bastantes más son emitidos por otras fuentes. La USEPA estima que las fuentes móviles son responsables de cerca del 44% de las emisiones de compuestos tóxicos. La legislación requiere que la USEPA regule los tóxicos provenientes de las fuentes móviles por medio de las especificaciones de los combustibles, los estándares de emisiones, o ambos.

Las estrategias propuestas por la USEPA señalan específicamente la necesidad de reducir las emisiones de benceno, 1,3 butadieno, formaldehído, acetaldehído, acroleína y la materia orgánica policíclica, (HEI, 2007).

En el presente estudio se cuantificaron ocho compuestos (acetaldehído, benceno, 1,3 butadieno, etil benceno, formaldehído, n-hexano, tolueno y xilenos) mediante especiación cromatográfica de las emisiones de escape y evaporativas de los vehículos evaluados. Los métodos de análisis utilizados no permiten la separación eficiente de la acroleína y el MTBE.

Evaluación del comportamiento de vehículos en recorrido

Se ha documentado ampliamente que el uso de etanol en las gasolinas, y en general de cualquier compuesto oxigenado, tiene un efecto inmediato en el comportamiento de las emisiones de los automotores, independientemente de la concentración utilizada. Sin embargo, aun cuando la mayoría de los fabricantes de automóviles convencionales en el mundo aceptan el uso de gasolina con etanol en concentraciones de hasta 10 %, y millones de automotores la utilizan de manera regular en varios países, todavía se tienen dudas acerca del comportamiento que tendrá el parque vehicular de determinada región al implementar su uso continuo, (CEPAL, 2007).

Con el propósito de tener evidencias respecto al comportamiento de los automotores que utilizan continuamente gasolina mezclada con etanol, se llevó a cabo un programa de seguimiento a una flotilla de 14 vehículos que operaron bajo condiciones normales de uso en la Zona metropolitana del valle de México (ZMVM) .

Al igual que con la flotilla para pruebas de laboratorio, se propusieron las marcas y submarcas, así como el año-modelo de los vehículos a utilizar, en función de la disponibilidad de los usuarios a participar bajo las condiciones del programa de seguimiento **(cuadro 4.5)**

Dentro de las condicionantes para pertenecer al programa se estableció la necesidad de cargar exclusivamente gasolina con etanol. Se recibieron también propuestas de la AMIA para incorporar y sustituir algunas submarcas, quedando la flotilla de seguimiento integrada de la siguiente forma. Los vehículos se abastecieron continuamente de gasolina con 6% volumen de etanol por aproximadamente 11 semanas

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 4.5 RELACIÓN DE VEHICULOS UTILIZADOS EN LA FLOTILLA DE SEGUIMIENTO

Año Modelo	Marca	Submarca	Desplazamiento, litros	Cilindros	Sistema de combustible	Catalizador	Odómetro km
1998	Nissan	Tsuru	1.8	4	MPFI	Tres Vías	176,398
1998	Honda	Accord	2.3	6	MPFI	Tres Vías	92,677
2000	V W	Golf	1.8	4	MPFI	Tres Vías	178,039
2001	Chrysler	Stratus	2.2	4	MPFI	Tres Vías	134,843
2001	V W	Pointer	1.8	4	MPFI	Tres Vías	117,317
2002	Nissan	Sentra	1.8	4	MPFI	Tres Vías	72,979
2002	G M	Chevy	1.6	4	MPFI	Tres Vías	146,167
2002	Ford	Ikon	1.6	4	MPFI	Tres Vías	80,286
2002	G M	Astra	1.8	4	MPFI	Tres Vías	85,091
2003	V W	Jetta	2.0	4	MPFI	Tres Vías	95,443
2005	Chrysler	Voyager	3.3	6	MPFI	Tres Vías	51,954
2005	Toyota	Matrix	1.8	4	MPFI	Tres Vías	52,632
2008	Peugeot	206	1.6	4	MPFI	Tres Vías	13,837
2008	Nissan	Sentra	2.0	4	MPFI	Tres Vías	17,886

Al iniciar el programa de seguimiento se realizó la inspección visual del sistema de combustible de cada automotor para verificar la integridad en los componentes y líneas. Se revisó la apariencia de bujías.

Posteriormente se realizó la medición de emisiones utilizando el método Hot-505 y la gasolina comercial disponible en el tanque, se tomó una muestra de aceite lubricante. Se seleccionaron 5 vehículos que contaran con filtro de gasolina externo y de remoción accesible, para sustituir el usado por uno nuevo.

Se reemplazó la gasolina comercial por gasolina con 6% volumen de etanol y se entregó el vehículo al propietario para iniciar su uso habitual.

La gasolina utilizada en el programa se preparó en las instalaciones del Instituto a partir del mismo lote de corrientes de naftas, obtenido de la refinería de Tula, que se utilizó para formular las gasolinas de las pruebas de laboratorio, así como el lote de etanol anhidro adquirido del Ingenio La Gloria.

Las propiedades y composición correspondieron a las especificaciones de la gasolina Pemex-Magna ZMVM y se utilizó la misma fórmula de la gasolina con etanol empleada en los ensayos

de laboratorio. En tambores de lámina de acero de 200 litros se prepararon periódicamente 1000 litros de gasolina con etanol y se agregó aditivo DG-15 en concentración de 165 ppm.

Al haber consumido el primer tanque de gasolina con etanol, todos los vehículos fueron requeridos por el laboratorio para realizar la medición de emisiones. En la primera medición con gasolina con etanol, se determinaron las emisiones de escape Hot-505 y las emisiones evaporativas en reposo caliente (Hot Soak). Al iniciar la sexta semana del programa retornaron al laboratorio para la medición de emisiones de escape Hot-505.

En las últimas semanas del programa se realizó la misma secuencia de mediciones del inicio. Para la realización de las pruebas Hot-505 se adoptó en cada una de ellas un proceso de estabilización del vehículo, mediante la ejecución de una prueba Hot-505 de calentamiento y posteriormente un reposo de 5 minutos, para finalmente realizar la prueba Hot-505 con muestreo y medición de las emisiones.

Paralelamente a la determinación de emisiones se llevó a cabo la inspección visual de los componentes del sistema de combustible. Cada vez que el participante acudía a la recarga de gasolina, respondía el cuestionario de deméritos.

En promedio cada participante acudía una vez por semana para abastecerse de combustible. Al concluir el programa se reemplazó nuevamente el filtro de gasolina en los 5 vehículos seleccionados. En cada uno de ellos se realizó la medición de caudal de combustible y se comparó con otro nuevo de las mismas características.

Compatibilidad con materiales en contacto.

En complemento a las pruebas de laboratorio y campo, se realizó en este estudio una recopilación, análisis y síntesis de estudios recientes de pruebas de envejecimiento acelerado en testigos de los materiales más comunes que forman parte del sistema de combustible de los automotores, así como de las instalaciones y equipos utilizados para el transporte y almacenamiento de mezclas de gasolina con etanol.

Aunque en principio se espera que no se presenten estos problemas en el país, dada la experiencia que se tiene con el uso generalizado de etanol en los EUA y otros países de América Latina, es importante sustentar la compatibilidad de la mezcla al 6% de etanol, con los materiales que comúnmente se encuentran en los automotores e instalaciones en México.

Filtración de las gasolinas con etanol

Las experiencias documentadas sobre el uso de gasolina con hasta 10% v/v de etanol en diversos países, señalan la necesidad de verificar la capacidad de filtración de los dispensarios

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

y sistema de combustible de los automotores, con la finalidad de prevenir su obstrucción durante los primeros eventos de abastecimiento de gasolina con etanol. Lo anterior es el resultado de la acción de remoción y suspensión de partículas sólidas y agua que produce la presencia de etanol en la gasolina, al entrar en contacto con las paredes de recipientes, líneas y equipos.

Por otra parte, se sabe que algunos incidentes de bloqueo de filtros e inyectores han sido reportados en EUA después de haberse expuesto a mezclas de gasolina con etanol. En dichos depósitos están implicados ciertos sulfatos insolubles que se sospecha provienen del proceso de manufactura del etanol, (Concawe, 2008).

En esta fase del estudio se evaluó en laboratorio el comportamiento de los filtros utilizados en dispensarios y vehículos al estar en contacto continuo con las mezclas de etanol. Se sumergieron durante aproximadamente 2000 horas, en la gasolina utilizada en las pruebas de emisiones, dos filtros nuevos de estación de servicio y ocho filtros nuevos de gasolina comúnmente empleados en automóviles, con el propósito de observar el comportamiento de los materiales filtrantes y pegamentos que los constituyen.

Al inicio y final del proceso de inmersión, se realizó la medición de la tasa de entrega de combustible y posteriormente se abrieron para revisar la apariencia de los materiales. Con el propósito de estimar el comportamiento que tendrían los filtros de los automóviles al utilizar gasolina con etanol en diferentes grados de ensuciamiento, como resultado de la remoción de residuos en el tanque de la estación de servicio y las prácticas de filtración, se realizaron ensayos de filtración con las muestras de material de los filtros que estuvieron inmersos en la gasolina, así como de los utilizados en las estaciones de servicio.

Las gasolinas se ensuciaron con residuos tomados durante el proceso de limpieza del tanque de la estación de servicio 8779 de la Zona Metropolitana de Monterrey, que participó en la Prueba Piloto. Las pruebas se realizaron haciendo pasar 20 litros de gasolina con diferentes grados de ensuciamiento sobre un área de 12 cm² del material con que están contruidos los filtros convencionales de los dispensarios.

El método SAE sugiere la adición de 10 g/l para las pruebas de obstrucción. En este caso se utilizaron 2, 5 y 10 gramos por litro de residuos del tanque de una estación de servicio. En el recipiente contenedor del banco de filtración se adicionaron los residuos y posteriormente se agregó la gasolina E-6. Después de un minuto de reposo se inicia la filtración.

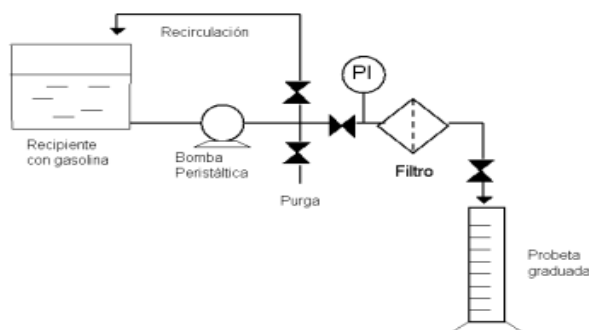
Se registran las tasas de entrega de combustible hasta la obstrucción del filtro, se pesa la masa retenida en la oblea filtrante y se estima la masa para la obstrucción total del filtro. En otra prueba complementaria se hizo pasar la gasolina E-6 sucia con 10 g/litro de residuos a través

de los filtros de dispensario de 10 y 30 micrómetros, instalados en su base, para determinar la capacidad de filtración.

La gasolina que pasó a través de los filtros se carga en el recipiente contenedor del banco de filtración y se observa el comportamiento en la tasa de entrega de las obleas de material de los filtros de los automotores. El protocolo de prueba utilizado corresponde a un método modificado basado en las prácticas recomendadas por la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE) y un método propuesto por AFTON.

Para tal fin se utilizó un banco con la configuración descrita en el procedimiento SAE J905, específicamente para medir resistencia al flujo de muestras de 12 cm² de material filtrante, (SAE, 1993), (Brent, 2007) **(Figura 4.1)**

Figura 4.1 Esquema del sistema para pruebas de filtración



Inicialmente se propuso trabajar con filtros completos, pero después de circular durante 40 horas la gasolina almacenada en un tanque de 200 litros, no se observaron cambios en la tasa de entrega de combustible ni en la caída de presión en el filtro, por lo que se modificó el ensayo para obtener resultados confiables en menor tiempo y manejando menor cantidad de gasolina

RESULTADOS

Combustibles

A partir de las corrientes de naftas muestreadas en la refinería de Tula, se prepararon tantas fórmulas de gasolinas oxigenadas con etanol y MTBE como fue necesario para seleccionar entre ellas las que cumplieran con las características requeridas **(cuadro 5.1)**.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Las muestras se enviaron a laboratorio para su caracterización y con base en los resultados se seleccionaron aquellas que más se acercaban a las propiedades requeridas para la evaluación, quedando las gasolinas propuestas con las siguientes propiedades y fórmula de proporción de corrientes (**cuadro 5.2**):

Cuadro 5.1 Gasolinas para pruebas de laboratorio

Prueba	Magna MTBE	Magna Etanol	Especificación
Peso específico, 20/4 °C	0.7339	0.7365	Reportar
Destilación D 86, % vol.			
10%	58,0	57,2	70 Máx.
50%	97,9	106,8	77 a 121
90%	158,3	158,4	190 Máx.
TFE, °C	203,4	200,9	225 Máx.
Residuo dest, %vol	1.1	1.1	2 Máx.
Goma preformada, g/l	0.019	0.021	0.040 Máx.
Azufre, ppm	430	380	500 Máx.
PVR, lb/plg ²	7.6	7.7	6.5 - 7.8
RON	91.3	91.9	Reportar
MON	82.9	82.5	82 Mín.
(RON+MON)/2	87.1	87.2	87 Mín.
Aromáticos, % vol.	20.3	20.1	25 Máx.
Olefinas, % vol.	7.6	7.5	10 Máx
Benceno, % vol	0.94	1.04	1.0 Máx.
MTBE, % vol	10.8	---	
ETANOL, % vol.	---	6.0	
Oxígeno, % peso	2.0	2.2	1- 2.7

Cuadro 5.2 Proporción de las corrientes y oxigenados utilizados en las fórmulas

COMPONENTE	% VOLUMEN	
	Magna MTBE	Magna Etanol
CATALITICA	14	14
REFORMADO	42	41
ALQUILADO	13	22
ISOMERIZADO	14	10
HIDROTRATADA	6	7
ETANOL	0	6
MTBE	11	0

Los resultados de las gasolinas que cumplieron con cada una de las propiedades previstas en las especificaciones se enviaron a la Gerencia de Control de Producción (GCP) para validar la fórmula empleada, así como las propiedades obtenidas.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Con la aprobación de la GCP se inició la preparación de cada una de las gasolinas en volumen suficiente (400 litros), para satisfacer los requerimientos de las pruebas de emisiones en laboratorio. Los combustibles se prepararon y almacenaron en tambores nuevos de 200 litros, cerrados, de lámina de acero y sin recubrimiento interno.

Al concluir su preparación se tomaron muestras y se enviaron al laboratorio analítico para verificar la presión de vapor, destilación, composición, así como para determinar la densidad, fracción de carbono y poder calorífico, requeridos para efectuar los cálculos de rendimiento de combustible y consumo energético (**cuadro 5.3**).

Cuadro 5.3 Características finales de gasolina utilizada en pruebas

Propiedad	Magna MTBE Lote para pruebas	Magna Etanol Lote para pruebas
Presión de vapor Reid, lb/plg ²	7.70	7.57
Destilación D 86, % vol.		
10%	61.3	56.4
50%	105.4	105.5
90%	162.6	158.9
TFE, °C	201.0	199.5
Aromáticos, % vol	21.4	22.2
Olefinas, % vol	7.0	6.6
MTBE, % vol	10.6	---
Etanol, % vol	---	5.7
Densidad	0.7335	0.7342
Fracción de carbono	0.866	0.865
Poder calorífico neto, BTU/lb	18803	18901

Se observa en el cuadro anterior que las gasolinas de prueba se encuentran dentro de especificación pero presentaron ligeras diferencias en las propiedades respecto a las muestras preparadas en el laboratorio. Las propiedades críticas para la evaluación de emisiones como son la presión de vapor, el perfil de destilación y las concentraciones de aromáticos y olefinas se mantienen en niveles similares para ambas gasolinas. El etanol y MTBE se adicionaron en la proporción volumétrica requerida y las diferencias en el resultado analítico se atribuyen a la variabilidad propia del método de análisis.

Es importante señalar que las gasolinas formuladas en laboratorio no obedecen únicamente a las necesidades del estudio, en lo que se refiere al cumplimiento de las propiedades y composición propuestas, sino que también se considera su similitud con la fórmula que comúnmente utiliza Pemex-Refinación para producir la gasolina Pemex Magna ZMVM, así como las propiedades que de ella se derivan.

Con esta condicionante se busca que los resultados de emisiones puedan reflejar, en la medida de lo posible, el comportamiento que se esperaría con las gasolinas comerciales, sin

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

considerarlos meramente como resultados hipotéticos o alejados de la realidad. El etanol anhidro utilizado en las pruebas se adquirió en el Ingenio La Gloria.

Antes de entregar el volumen requerido por el IMP, el ingenio determinó en su laboratorio la pureza (99.6%), contenido de agua (0.58%) y acidez como ácido acético (0.0025%), utilizando las metodologías establecidas en las normas de la industria alcoholar.

Sin embargo, en los laboratorios de la Institución se determinaron todas las propiedades especificadas en el estándar ASTM D 4806-08, como se observa en el **cuadro 5.4**.

Cuadro 5.4 Características del etanol adquirido en el Ingenio La Gloria (Zafra 2007/2008)

PROPIEDAD	Lote de etanol para pruebas	ESPECIFICACIÓN ASTM D 4806-08
Etanol, % vol.	99.94	92.1 mínimo
Metanol, % vol.	8 ppm	0.5 máximo
Gomas lavadas, mg/100 ml	0.2	5.0 máximo.
Contenido de agua, % vol.	0.054	1.0 máximo
Desnaturalizante, % vol.	No está desnaturalizado	1.96 – 5.0
Cloro inorgánico, ppm	< 0.1	40 máximo
Cobre, mg/kg	0.029	0.1 máximo
Acidez como ácido acético, % peso (mg/l)	<0.001	0.007 (56) máximo
pH _e	8.26	6.5 – 9.0
Azufre total, ppm peso	2.0	30 máximo
Sulfatos, ppm	<0.1	4 máximo
Apariencia	Clara y brillante, libre de partículas	Visiblemente libre de partículas suspendidas y precipitadas (Clara y brillante)

El alcohol no fue desnaturalizado en el ingenio, lo cual permite evaluar plenamente las propiedades derivadas del proceso de producción y deshidratación, antes de mezclarse con otro producto que pudiera modificar sus características originales.

El alcohol utilizado cumple con cada una de propiedades especificadas por el estándar ASTM, así como con las normas de la Unión Europea y Brasil. Las propiedades que los fabricantes de vehículos consideran críticas, tales como la acidez, contenido de sulfatos, cloro y agua, están por debajo de los máximos permisibles.

Su pureza es aceptable y las trazas de otros alcoholes y aldehídos son prácticamente insignificantes. El contenido de agua se encontró por debajo de la especificación máxima, lo cual representa ventajas en el manejo de la mezcla con gasolina, ya que además de garantizar menor corrosividad y propensión al crecimiento de microorganismos, se podría tener una mayor tolerancia al agua con la gasolina terminada.

Los sulfatos, tampoco representan un riesgo como posible causa de taponamiento en filtros o inyectores. La acidez, aunque con resultados diferentes entre ambos laboratorio, resultó holgadamente por abajo del máximo especificado.

Comportamiento de las emisiones en pruebas de laboratorio.

Se determinaron inicialmente las emisiones de escape de los vehículos de prueba consumiendo la gasolina Pemex-Magna oxigenada con 11% volumen de MTBE, considerada como gasolina de referencia.

Los factores de emisión de los automóviles utilizados en las pruebas de laboratorio, excepto tres, estuvieron dentro de los límites de emisión máximos permitidos por los estándares A y B de la norma NOM-042- SEMARNAT-2003 para vehículos nuevos.

En las **gráficas 5.1 a 5.3** resalta entre los factores de emisión de cada automóvil las altas emisiones de los vehículos Chevy Monza 2001 y Nissan Tsuru 2006 como ejemplos de vehículos considerados dentro de su estrato tecnológico como altos emisores, los cuales se aceptaron para el estudio con la finalidad de observar su comportamiento ante el cambio de oxigenante en las gasolinas.

La emisión promedio que presentó la flotilla para los hidrocarburos totales es de 0.147 g/km, para monóxido de carbono es de 2.46 g/km, y para óxidos de nitrógeno de 0.39 g/km, utilizando la gasolina con MTBE.

Secuencialmente se realizaron las mediciones por duplicado con la gasolina oxigenada con etanol en concentración aproximada de 6% volumen. Los factores de emisión promedio en ese caso para los hidrocarburos totales es de 0.145 g/km, para monóxido de carbono es de 2.19 g/km, y para óxidos de nitrógeno de 0.36 g/km.

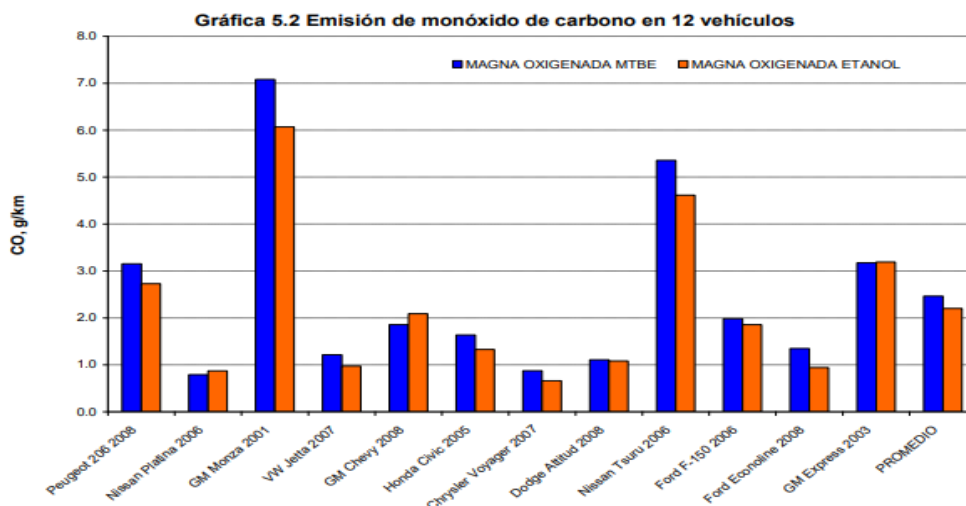
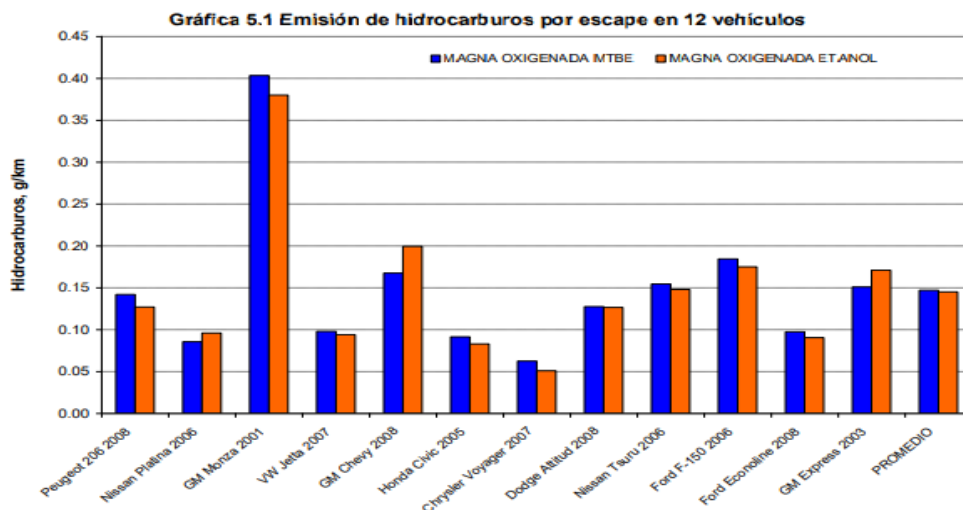
La diferencia en el comportamiento de las emisiones entre ambos combustibles no es uniforme ni de la misma magnitud para todos los vehículos analizados, en tanto que para algunos de ellos dichas diferencias son marginales.

Al utilizar la gasolina con 6% v/v de etanol las emisiones promedio de monóxido de carbono son 11% menores y los óxidos de nitrógeno se reducen en 8% respecto a la gasolina oxigenada con MTBE. Ambas diferencias son estadísticamente significativas, en tanto que los hidrocarburos emitidos por el escape se mantienen prácticamente sin cambio. El comportamiento de las emisiones con ambos combustibles para cada vehículo se observa en las **gráficas 5.1 a 5.3**.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

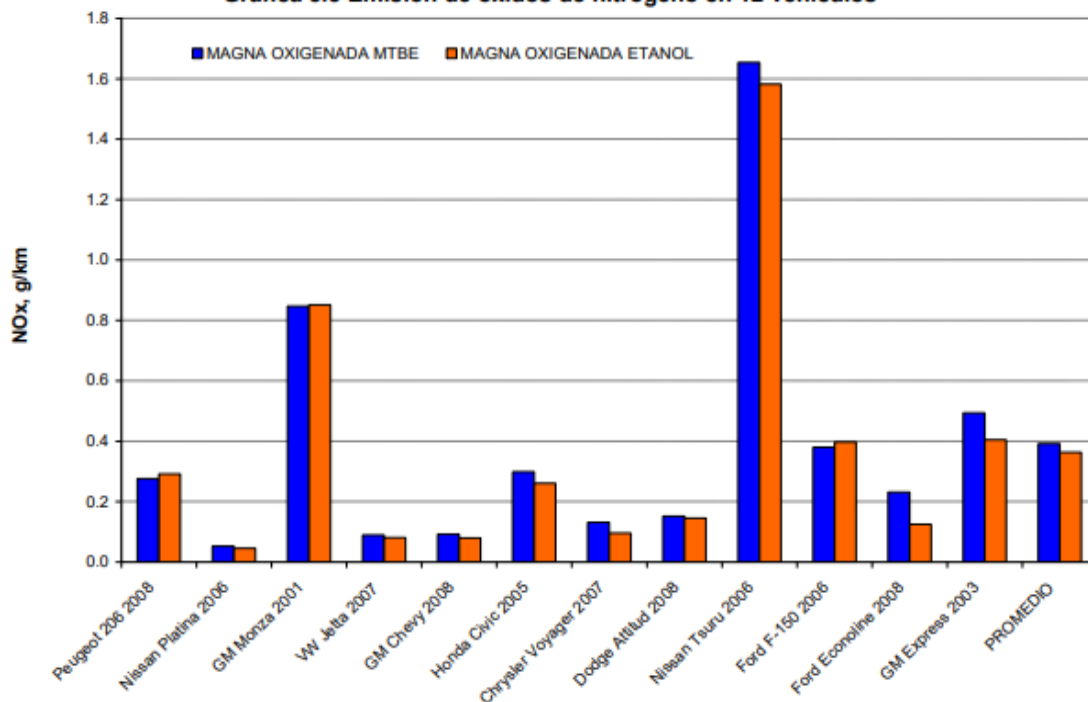
Respecto a las pruebas para determinar el efecto del etanol en la evaporación de la gasolina almacenada en el sistema de combustible del vehículo, se observa que el fenómeno no es notable en este tipo de unidades equipadas con sistema de inyección de combustible y provistos de sistemas modernos de recuperación de vapores.

Cuando se mantiene la presión de vapor en niveles similares para ambas gasolinas, como resultado de la reformulación de la gasolina base que se mezcló con etanol, según se percibe en la **gráfica 5.4**.

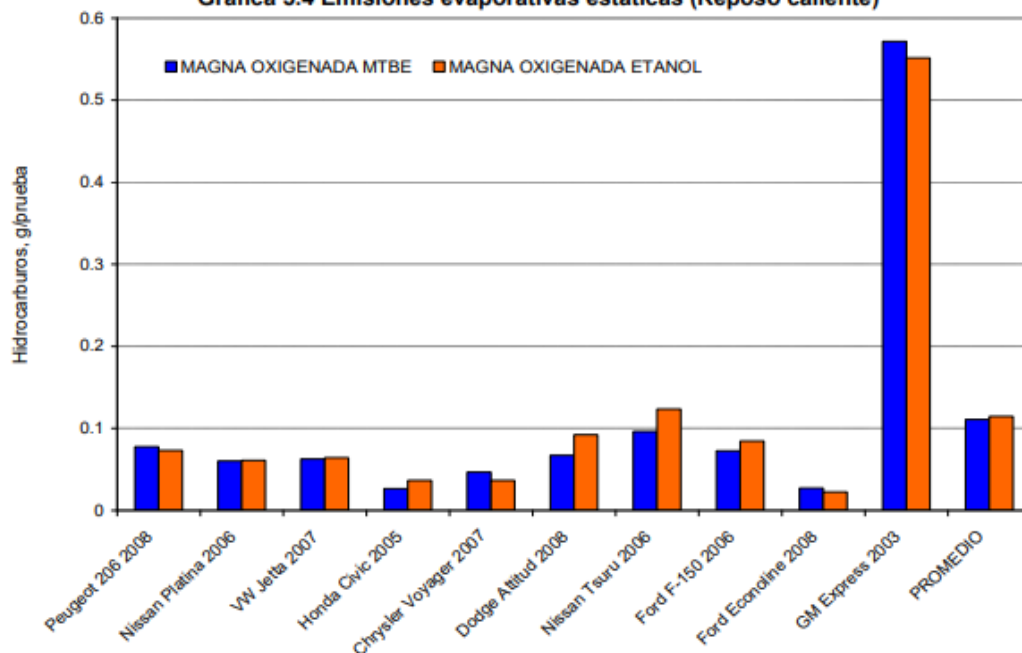


Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 5.3 Emisión de óxidos de nitrógeno en 12 vehículos



Gráfica 5.4 Emisiones evaporativas estáticas (Reposo caliente)



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Los factores de emisión promedio de la evaporación estática en caliente son del orden de 0.111 gramos por hora de prueba para la gasolina con MTBE y 0.115 gramos para la gasolina con etanol. Los vehículos GM Monza 2001 y GM Chevy 2008 presentaron un comportamiento errático en los resultados, por lo que no se consideraron en el análisis. De los resultados anteriores se infiere que para evitar una mayor emisión de hidrocarburos por evaporación, debido a la tendencia que presenta el etanol a aumentar dichas emisiones.

En cumplimiento de las especificaciones relacionadas con los aspectos ambientales, en gasolinas con baja concentración de etanol (<10% vol.), se prefiere a escala internacional el ajuste de la presión de vapor de la gasolina base, debido a que al incorporar etanol en proporción entre 2 y 8% volumen se puede producir la mayor elevación de la propiedad en la mezcla, entre 0.9 y 1.2 lb/plg².

La Unión Europea (Martini, 2007) y Canadá (Graham, 2008) realizaron estudios para evaluar el comportamiento de vehículos de tecnología reciente que utilizaron gasolina con 5 y 10% v/v de etanol, en los cuales se observa también que ajustando la PVR en la misma magnitud de las gasolinas sin alcohol, las emisiones evaporativas no se ven afectadas por la presencia de dicho oxigenante.

En las zonas metropolitanas de EUA la USEPA hace una excepción a las especificaciones de volatilidad y permite el incremento en la presión de vapor Reid en 1.0 lb/plg² en gasolinas mezcladas con 10% volumen de etanol, evitando con ello el ajuste de la PVR de la gasolina base, "splash blending"; sin embargo, en esos casos es evidente el incremento en las emisiones evaporativas generadas por los automotores, (IMP, 1999; Martini, 2007; Graham, 2008; Orbital, 2008).

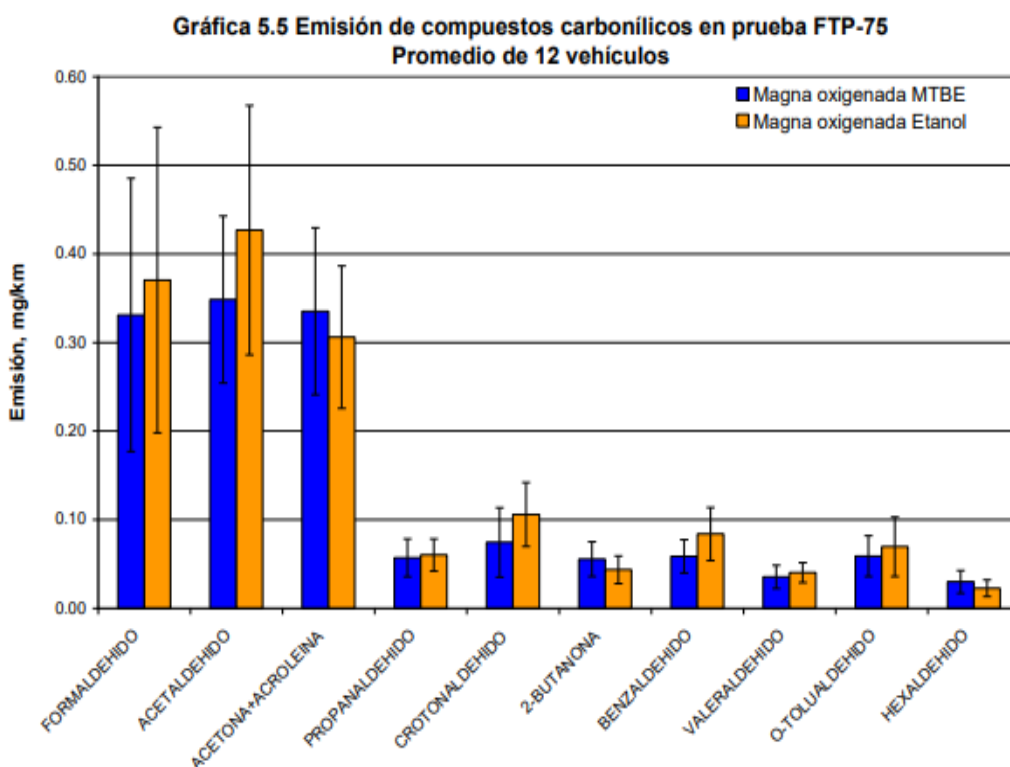
En el análisis de las emisiones de compuestos carbonílicos, aldehídos y cetonas, que se emiten por el escape, se identificaron y cuantificaron nueve de los trece compuestos considerados por la USEPA como aquellos que comúnmente se encuentran presentes en las emisiones de escape de los automotores a gasolina.

El método analítico empleado no permitió la separación cromatográfica entre la acetona y la acroleína, existiendo entre ellos una coelución, reportando ambos como una mezcla, aunque se sabe de otros estudios que la acetona se encuentra en proporción de 6 a 1 respecto a la acroleína. (Schauer, 2002).

Entre los compuestos cuantificados sobresalen por su concentración en las emisiones de escape el formaldehído, el acetaldehído y la acetona. La presencia de etanol en la gasolina tiende a formar principalmente una mayor cantidad de acetaldehído (22% en promedio), y en menor grado formaldehído (16%), en un comportamiento que es característico de las emisiones

relacionadas con el uso de etanol, aún con vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones y que se observa en la mayoría de los estudios nacionales e internacionales.

A excepción del acetaldehído y el formaldehído, los demás compuestos carbonílicos en la emisión de escape no presentan tendencias definidas. La masa total de los compuestos cuantificados, cuando se utiliza gasolina con etanol, se incrementa en promedio 10%, debido principalmente a la contribución del formaldehído y el acetaldehído; sin embargo, en todos los casos los cambios observados no son estadísticamente significativos, como resultado de la variabilidad observada entre pruebas y las bajas magnitudes determinadas en este tipo de automotores, (**Gráfica 5.5**).



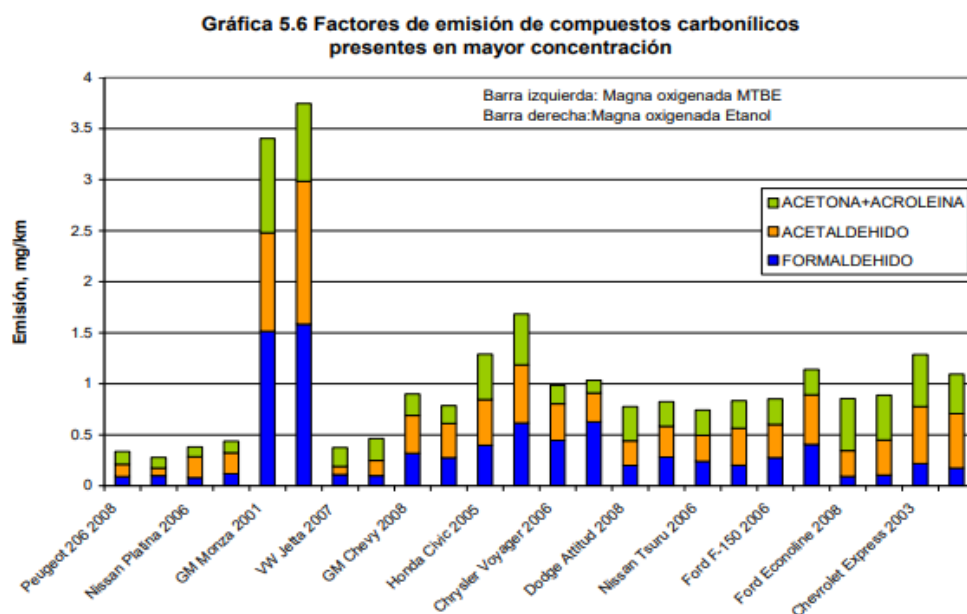
En la **gráfica 5.6** se observa que la mayoría de los factores de emisión, para los principales compuestos carbonílicos, se encuentran por debajo de un miligramo por kilómetro y son comparables con los niveles observados en vehículos de la misma tecnología documentados en estudios realizados por la Institución, así como en algunas referencias de la literatura relacionada con el tema, (Graham, 2008), (Durbin, 2007).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En la misma gráfica sobresalen las emisiones de formaldehído, acetaldehído y acetona del vehículo Chevy Monza 2001, cuyo comportamiento se correlaciona con la masa de hidrocarburos emitidos por el escape.

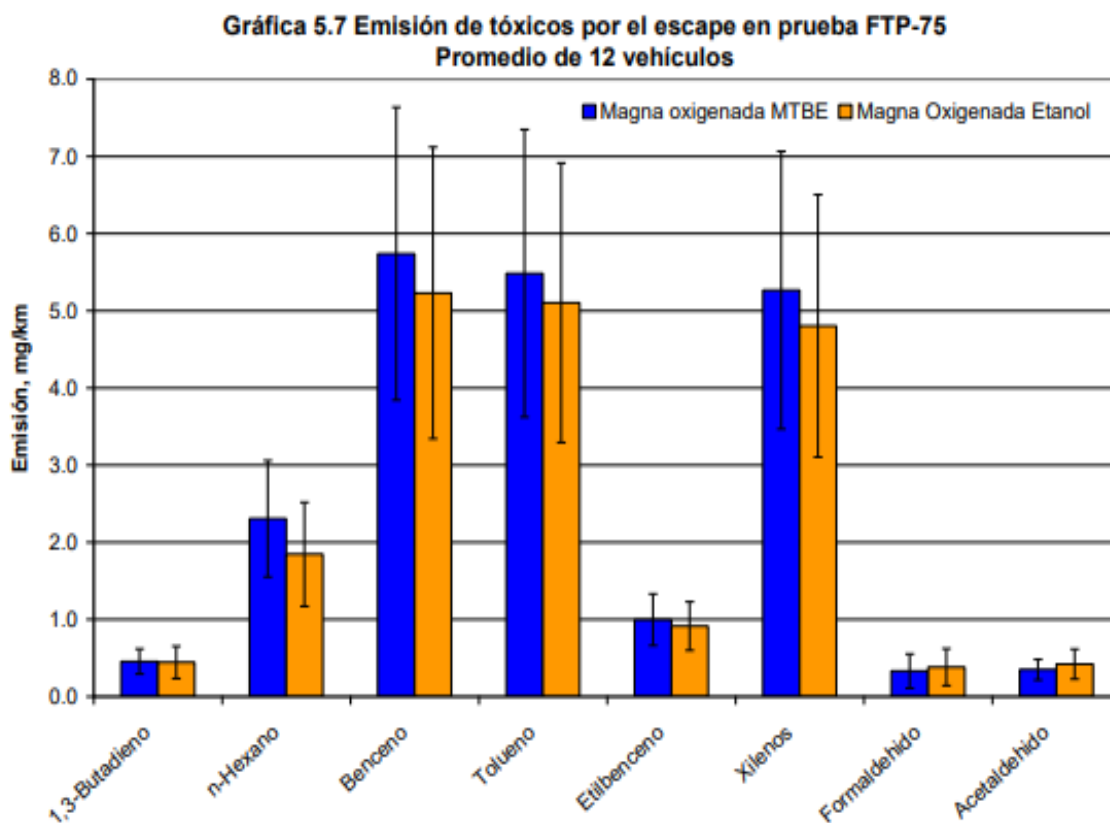
Si bien es cierto que conserva la misma tendencia del resto de los vehículos al utilizar la gasolina con etanol, la masa adicional de acetaldehído que emite a la atmósfera equivaldría, en este caso particular, a lo que emitirían cinco vehículos con emisiones similares a las del resto de los automóviles evaluados.

De lo anterior se deduce que el impacto del cambio de oxigenante en las gasolinas es marginal en comparación con el efecto del deterioro en las emisiones, como resultado de la ausencia o deficiencia de la afinación del motor, que a su vez nos permite valorar la importancia de contar con programas de verificación eficaces.



Respecto a la cuantificación de los compuestos clasificados por la USEPA como tóxicos que emiten las fuentes móviles, en la emisión de escape se identificaron ocho compuestos mediante especiación cromatográfica. Sobresalen por su concentración el benceno, tolueno y los xilenos, seguidos por el n-hexano y en menor cantidad el etil benceno, 1,3 butadieno, acetaldehído y formaldehído.

En la **gráfica 5.7** se observan los factores de emisión promedio de los 12 vehículos analizados. Debido a que en la composición de las gasolinas se vigiló que la concentración de aromáticos fuese prácticamente la misma, el comportamiento de los factores de emisión de los BTEX es similar en todos los vehículos ensayados y prácticamente no se observan diferencias entre ambos combustibles oxigenados.

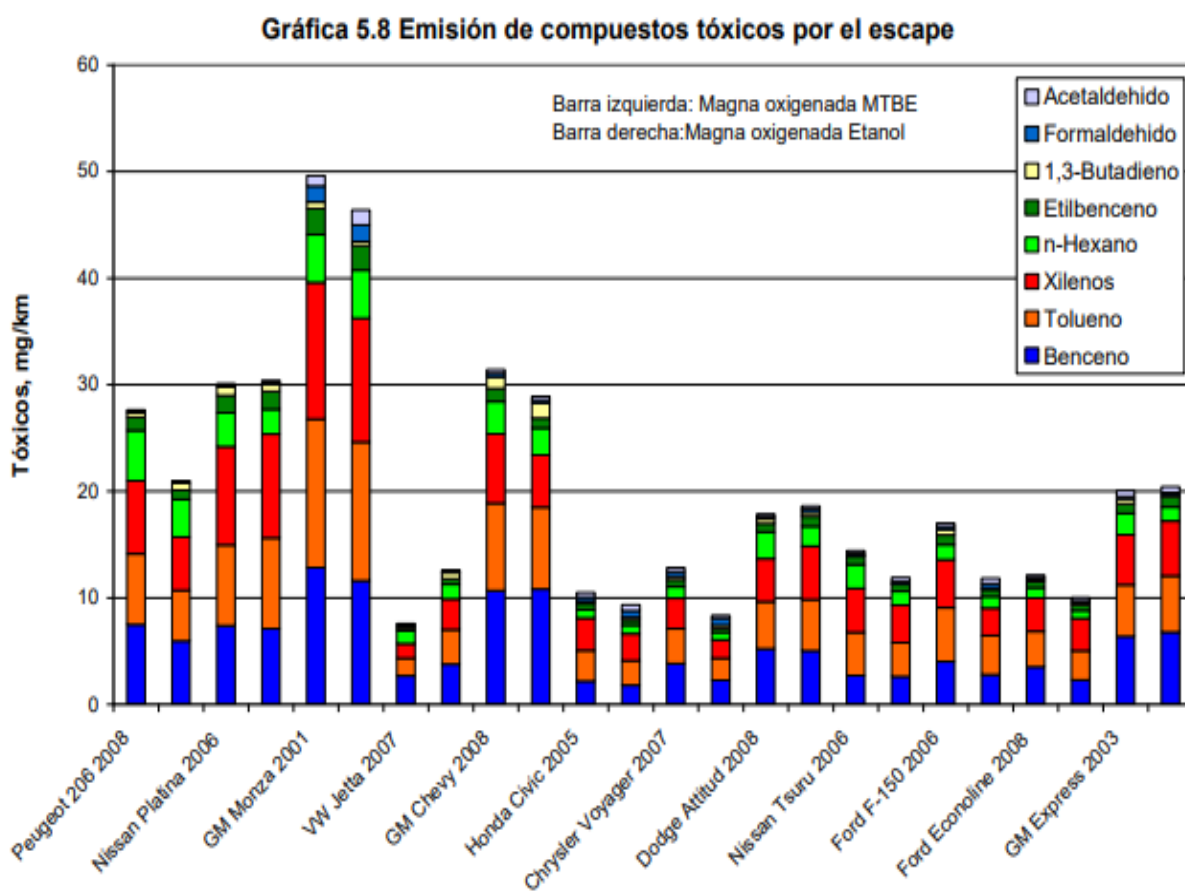


Del análisis de varianza realizado entre las emisiones correspondientes a cada par vehículo-combustible, se infiere que las diferencias observadas entre ambas gasolinas no son estadísticamente significativas, a excepción del cambio que hay en la emisión de n-hexano.

En la **Gráfica 5.8** se puede observar que cada uno de los vehículos ensayados mantiene un comportamiento similar en la proporción de las concentraciones de tóxicos analizados con cada gasolina; asimismo, la masa de los tóxicos emitidos es proporcional a la cantidad de hidrocarburos totales lanzados por el escape, de acuerdo con la Gráfica 5.1, donde nuevamente sobresale el vehículo considerado como alto emisor.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En la especiación de las emisiones evaporativas sobresalen por su concentración 15 hidrocarburos en prácticamente todos los vehículos analizados. Entre ellos se encuentran cinco compuestos considerados como tóxicos, de acuerdo con la **gráfica 5.8**, donde se incluyen además las estimaciones de MTBE y etanol evaporado, en virtud de que el método utilizado no resuelve adecuadamente su separación de otros compuestos



Es importante resaltar la presencia de compuestos aromáticos en los vapores de ambos combustibles. En general, la proporción de los compuestos analizados es similar para las dos gasolinas y prácticamente no se observan diferencias.

El etanol no está clasificado por la USEPA como compuesto tóxico, pero su concentración estimada es notoria en los vapores de la gasolina que lo contiene. Sin embargo, es importante resaltar que al sustituir el MTBE por etanol, se eliminarían los vapores del éter que está considerado como tóxico

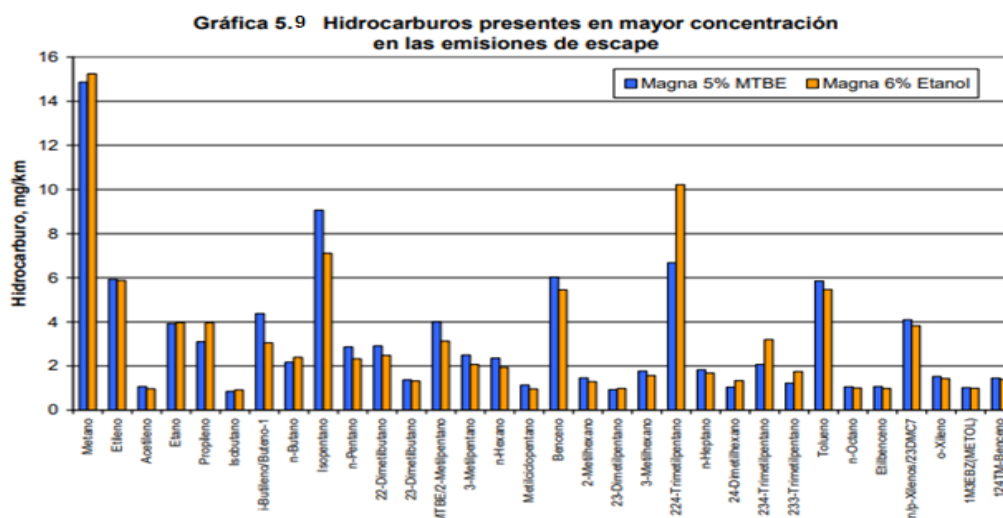
En ese sentido, en el balance del impacto en el inventario de los tóxicos totales emitidos, deberá considerarse también la eliminación de los vapores de MTBE en otras fuentes. Los compuestos orgánicos emitidos durante la combustión incluyen un número elevado de especies, algunas de ellas no presentes originalmente en la gasolina sino creadas durante las reacciones de combustión, que a las autoridades ambientales les interesa conocer a fin de establecer estrategias para la reducción de dichos compuestos.

La mayoría de las estrategias pretenden mitigar la emisión total de hidrocarburos sin importar la química particular de cada uno de los compuestos emitidos. Sin embargo, hoy en día se considera indispensable diferenciar entre los VOC la reactividad particular de cada uno de ellos.

Adicionalmente a la determinación de los hidrocarburos totales, se llevó a cabo la especiación de estos, utilizando el sistema de concentración criogénica acoplado a cromatografía de gases. Se identificaron aproximadamente 160 especies en cada una de las muestras analizadas.

En el análisis de las especies emitidas, se consideran las emisiones ponderadas de la prueba FTP-75. De los 160 compuestos observados en el análisis, sobresalen en promedio 32 especies en alta concentración. Dichos compuestos presentan un comportamiento que es característico en la mayoría de los automotores de reciente tecnología y que también ha sido observada en otros estudios internacionales

En la **gráfica 5.9** se presenta el promedio de los hidrocarburos que predominan en la emisión de escape con cada combustible.



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

El patrón de emisión de emisiones promedio es similar para ambas gasolinas. En vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones predomina la emisión de metano, que aunque prácticamente no es reactivo, si contribuye en la emisión de gases de efecto invernadero.

Respecto a los compuestos con factores de emisión más altos sobresalen; entre las parafinas el isopentano y el 2,2,4 trimetil pentano; el benceno, el tolueno y los xilenos entre los aromáticos, que además de ser reactivos son considerados como compuestos tóxicos; entre las olefinas destaca la presencia de etileno, propileno y butilenos.

En todos los automóviles se tiene una contribución importante de compuestos aromáticos polis alquilados (xilenos, 1,2,3 trimetil benceno e isómeros del etil-tolueno), de ahí la importancia de regular la concentración de aromáticos en las gasolinas.

La presencia de los compuestos señalados obedece en algunos casos a su presencia original en la gasolina, los cuales no son quemados en el proceso de combustión, en tanto que otros se producen durante el mismo fenómeno.

Estudios realizados en otros países muestran un comportamiento similar en la presencia de los mismos compuestos. Kirchstetter et al (1999) reporta que el isopentano, tolueno, eteno, MTBE, xilenos, propeno, isobuteno y benceno presentan las más altas concentraciones en las emisiones de vehículos a gasolina.

En un estudio similar, Legreid et al. (2007) reportan en Suiza factores de emisión altos para el etanol, tolueno, isopropanol, xilenos, butano, benceno y 1,2,4 trimetil benceno, entre otros.

Mc Gaughey reporta en 2004 que el 46% del total de hidrocarburos emitidos por vehículos a gasolina se atribuyen al isopentano (7.7%), metano (7.6%), MTBE (6.5%), eteno (5.4%), tolueno (5.1%), isooctano (3.1%) y acetileno (3%), entre otros. Por otra parte, se aplicó la metodología de Carter, descrita en el desarrollo, para cuantificar el potencial de formación de ozono de las emisiones de cada par vehículo/combustible.

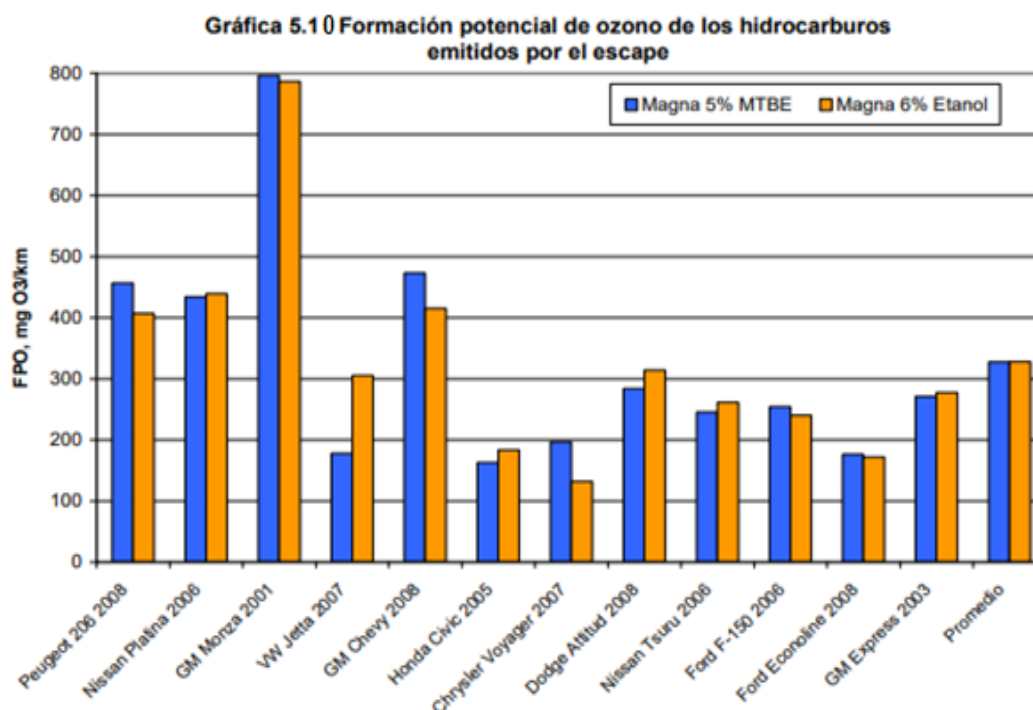
La importancia de la metodología reside en el análisis que se puede hacer de la relación que puede tener la composición de la gasolina con las emisiones de hidrocarburos y su potencial de formación de ozono, como una medida para estimar el impacto que tendrían en la atmósfera el conjunto de los compuestos emitidos.

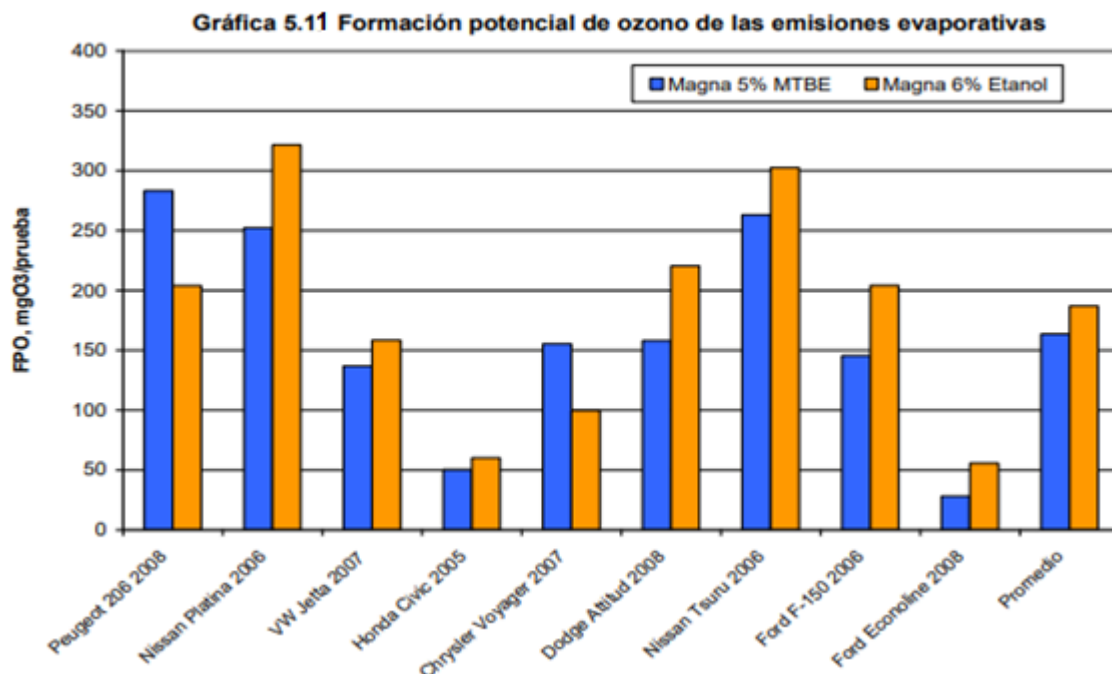
En el caso de las emisiones de escape, exceptuando tres vehículos que presentan cambios significativos en la formación potencial de ozono, el resto no muestra diferencias entre un combustible u otro, predominando éstos en el promedio, como se observa en la gráfica **5.10**.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Partiendo del hecho que los automóviles analizados emiten prácticamente los mismos compuestos con ambos combustibles, las diferencias observadas en la formación potencial de ozono se atribuyen principalmente a la masa total de hidrocarburos emitidos, de ahí la correlación que se observa con la gráfica 5.1.

Respecto a la formación potencial de ozono de los hidrocarburos presentes en la emisión evaporativa, en la **gráfica 5.11** se presenta una tendencia definida a ser mayor con la mezcla de etanol en prácticamente todos los vehículos





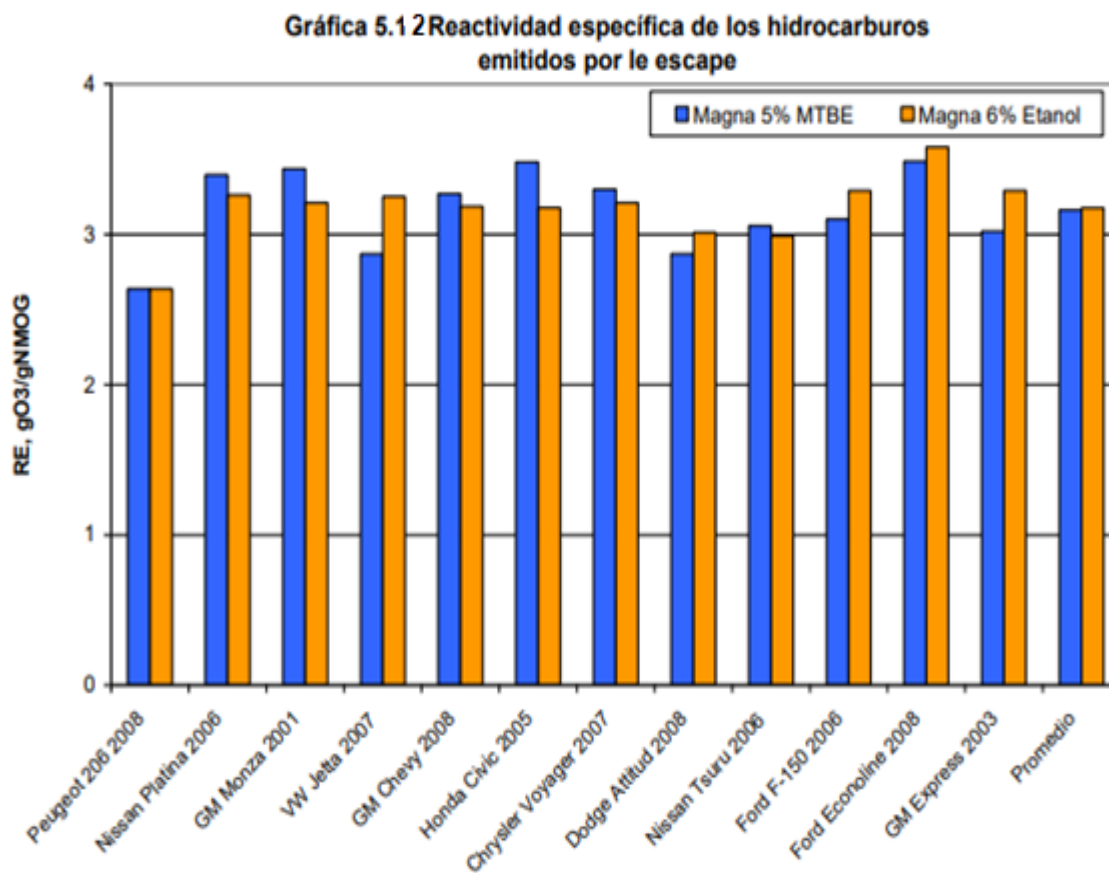
En complemento al análisis anterior, también se estimó la reactividad para cada par vehículo-gasolina, con la finalidad de calificar las gasolinas evaluadas. Por medio de la reactividad específica se normaliza la formación potencial de ozono respecto a la masa total de los diferentes hidrocarburos emitidos.

El CARB ha establecido valores límite de referencia para calificar la reactividad de las gasolinas reformuladas (3.42 g O₃/g NMHC), así como todos los combustibles alternativos que podrían utilizarse en los motores de combustión interna. Esta metodología califica principalmente la reactividad de los compuestos asociados con el combustible en análisis.

De acuerdo con lo que se observa en la **gráfica 5.12**, se infiere que para la emisión de escape la reactividad con la mezcla de etanol sería prácticamente la misma que la actual gasolina oxigenada con MTBE, de acuerdo con el comportamiento promedio de los vehículos evaluados.

Como puede notarse, el comportamiento de las diferencias, aunque mínimas, no es homogéneo ni en el mismo sentido.

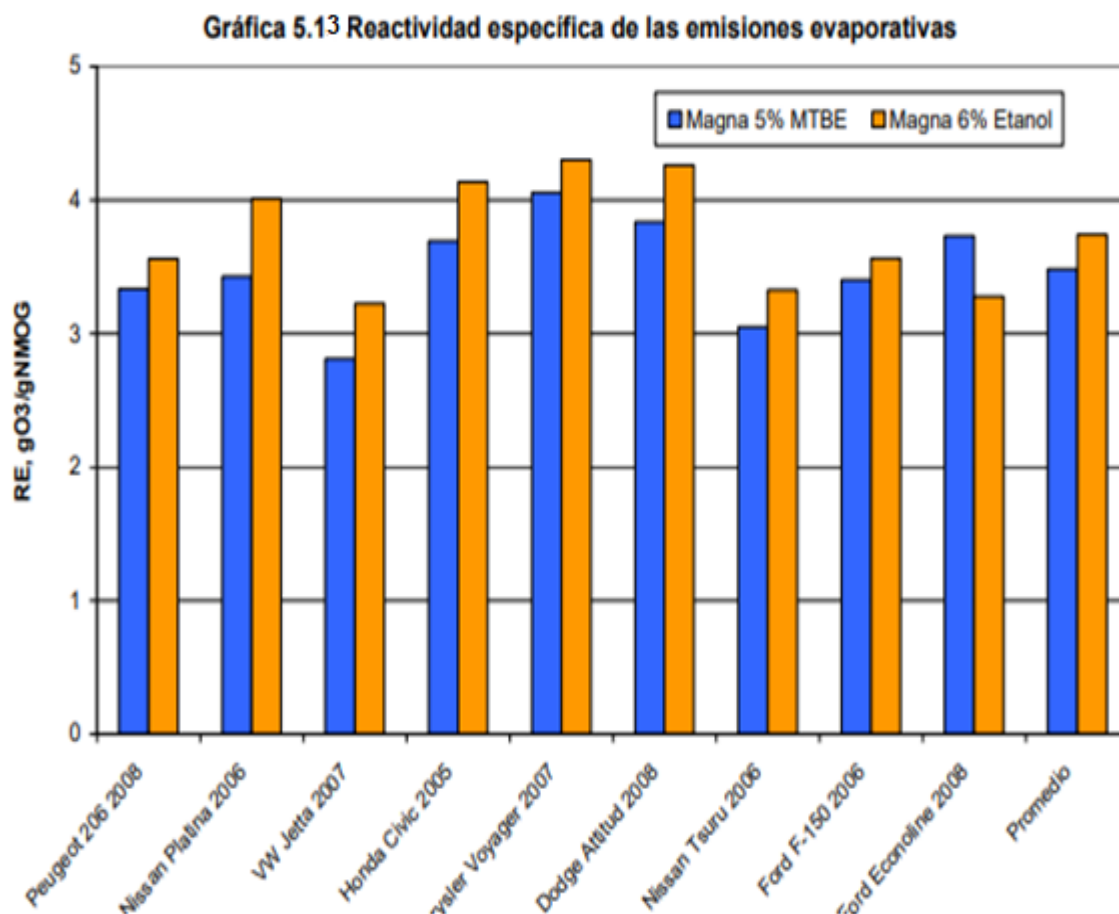
Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales



Con base en estos resultados, se estima preliminarmente que el uso de la gasolina con etanol en vehículos de tecnología de bajas emisiones no aportaría beneficios ni tendría efectos adversos en la formación de ozono troposférico.

Por otra parte, respecto al valor límite que especifica el CARB para calificar la reactividad de las gasolinas reformuladas, se deduce que las gasolinas evaluadas se encuentran por debajo de 3.42, presentando en promedio una reactividad de 3.27 g O3/g NMHC. La **gráfica 5.13** ilustran el comportamiento de los dos combustibles evaluados para cada uno de los vehículos utilizados, en lo que se refiere a las emisiones evaporativas. En este caso se observa nuevamente que la gasolina con etanol parece presentar una mayor reactividad.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

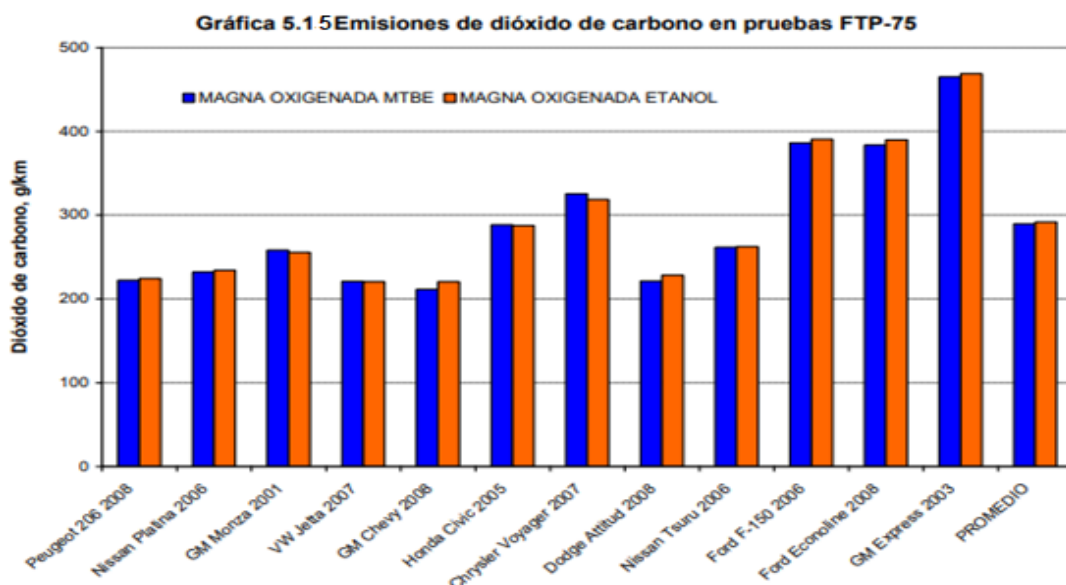
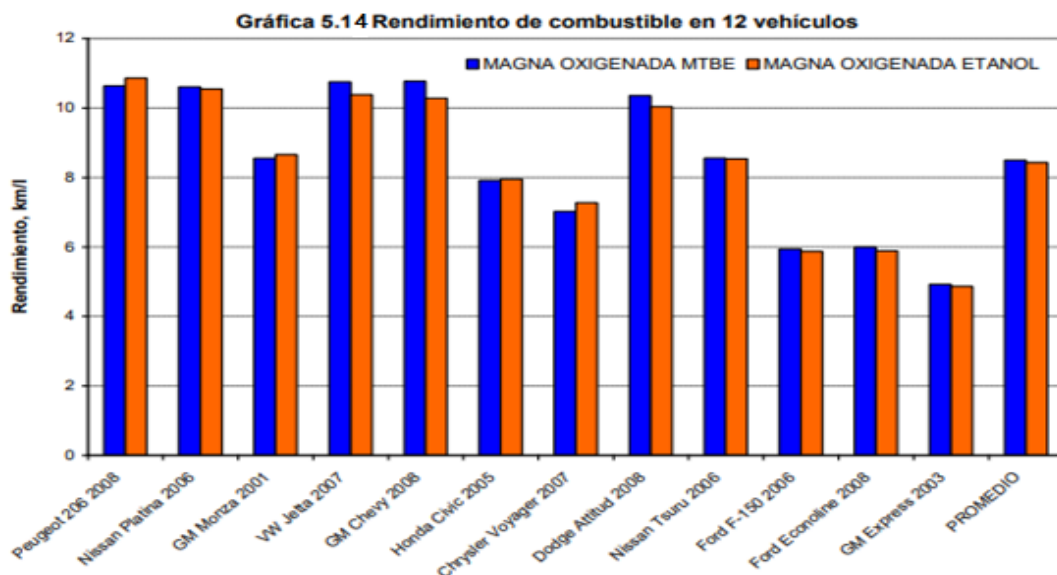


La reactividad promedio se incrementa en 7%, siendo estadísticamente significativo el cambio, y aunque en principio las gasolinas se formularon tratando de igualar la composición de aromáticos y olefinas, la diferencia podría atribuirse a la presencia de ciertos compuestos en particular que predominan en la gasolina con etanol.

El rendimiento de combustible promedio al utilizar gasolina oxigenada con etanol presenta una disminución inferior a 1%, respecto a la gasolina oxigenada con MTBE. Este comportamiento se puede inferir a partir de la similitud en propiedades que presentan ambas gasolinas, así como en el contenido energético por unidad de volumen.

En el mismo sentido, las emisiones de dióxido de carbono se mantienen prácticamente sin cambio entre ambas gasolinas, de acuerdo con lo que se observa en las gráficas **5.14 y 5.15**

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales



Los resultados del presente estudio permiten estimar el comportamiento que se esperaría en las emisiones reguladas de escape y evaporativas, la emisión de compuestos carbonílicos y tóxicos, así como su potencialidad a la formación de ozono y el rendimiento de combustible al implementar un programa de sustitución del MTBE por etanol en vehículos equipados con tecnologías de bajas emisiones.

En términos generales se observa que al incorporar etanol, en la misma concentración de oxígeno que el MTBE, no se prevén cambios importantes en las emisiones que generaría el estrato del parque vehicular compuesto por automotores de este tipo, en las condiciones de mantenimiento y afinación que presentaron en general.

Análisis del comportamiento de las emisiones en estudios previos.

Para disponer de más información sobre el efecto de las mezclas con etanol en las emisiones de los vehículos, se recopilaron y analizaron los resultados que ha acumulado la Institución de estudios realizados en años anteriores. Se tomaron los resultados de los estudios denominados “Uso de mezclas gasolina-etanol en automotores” (Proyecto P.00626 de 1999), así como el “Modelo predictivo para la formulación y certificación de gasolinas” (Proyecto F.00533 de 2002), en los cuales se analizó el comportamiento de las emisiones con diversas gasolinas.

Para el análisis comparativo que se presenta aquí, se consideraron únicamente las fórmulas que contienen etanol en concentración de 6% volumen. En el estudio realizado para el gobierno del Distrito Federal en 1999 se evaluaron gasolinas con las concentraciones de etanol equivalentes al contenido de oxígeno permitido por la normatividad de ese entonces, esto es, con 1 y 2% en peso de oxígeno, así como el máximo permitido en EUA de 10%.

Para hacer la comparación de emisiones se utilizó como referencia la gasolina oxigenada con 1% peso de MTBE (5% volumen). Para el programa experimental se preparó una gasolina base a la cual se fueron adicionando las diferentes concentraciones de etanol anhidro por splash blending, por lo que no se ajustó la presión de vapor a una magnitud determinada, como se observa en el **cuadro 5.5**.

La flotilla de pruebas estuvo constituida por 10 vehículos de las tres principales tecnologías en uso. Se midieron en laboratorio las emisiones de escape sujetas a reglamentación, las emisiones de tóxicos, (1,3 Butadieno, Benceno, Formaldehído y Acetaldehído), con los procedimientos antes descritos, así como las emisiones evaporativas. En este informe se analizan exclusivamente los resultados de las pruebas correspondientes a la mezcla con 6% v/v de etanol y la gasolina de referencia con 5% v/v de MTBE.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 5.5 Características de las gasolinas utilizadas en 1999

Propiedad	Magna MTBE	Magna Etanol
Presión de vapor Reid, lb/plg ²	7.27	7.69
Densidad	0.7444	0.7475
Destilación D 86, % vol.		
10%	64.8	58.1
50%	108.5	108.7
90%	172	168.5
TFE, °C	212.2	210
(RON+MON)/2	87.5	87.2
Aromáticos, % vol	25	24.8
Olefinas, % vol	10.2	10.9
MTBE, % vol	5.0	---
Etanol, % vol	---	6.0
Azufre, ppm	690	640
Benceno, % vol.	1.1	1.1
Poder calorífico neto, BTU/lb	18498	18140

En el **cuadro 5.6** se presenta un resumen de los factores de emisión promedio con ambas gasolinas.

Como puede observarse en el cuadro anterior, y las gráficas **5.16 a 5.18**, los vehículos provistos de carburador, con o sin catalizador, presentan la mayor disminución en la emisión de monóxido de carbono, hasta en 20%, debido probablemente al mayor contenido de oxígeno en la gasolina con etanol. Las emisiones de hidrocarburos y NO_x no muestran una tendencia definida, con cambios de +/-4% y +/- 2%, respectivamente.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

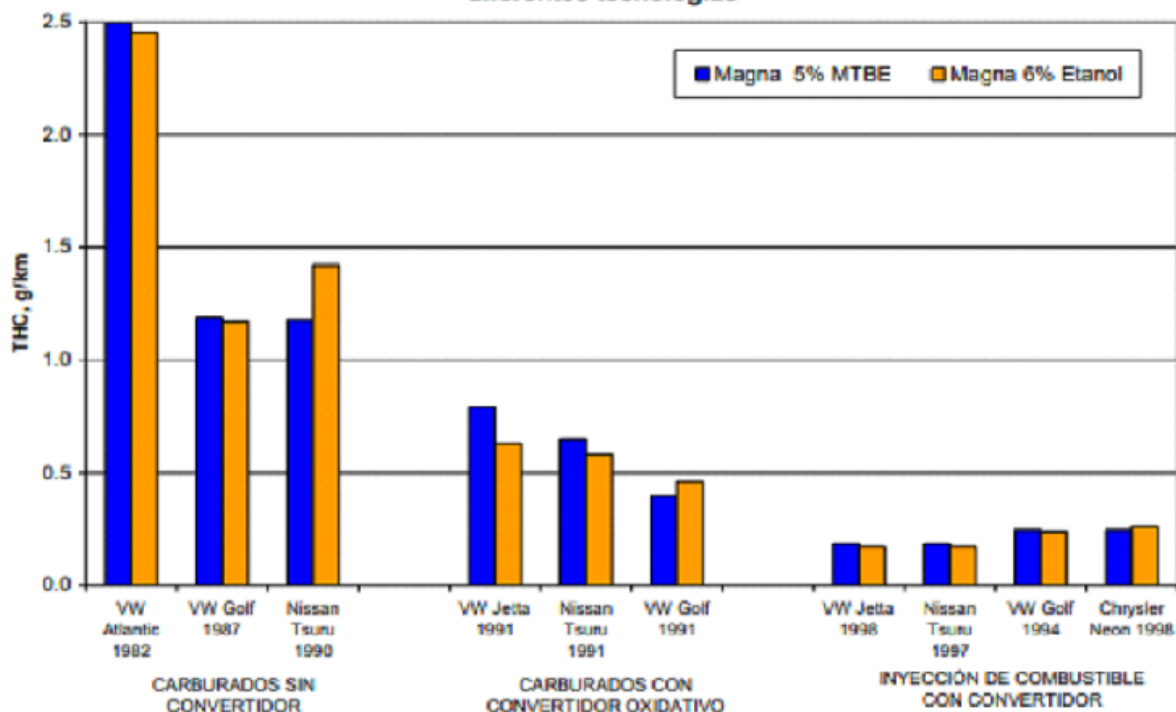
Cuadro 5.6 Factores de emisión promedio en vehículos de diferente tecnología

Tecnología	Gasolina Base Magna	HCT, g/km	CO, g/km	NOx, g/km	Benceno, mg/km	1,3 Butadieno, mg/km	Formald. mg/km	Acetald. mg/km	Evaporativas, g/prueba	RE, gO3/g NMOG
Carburados sin control de emisiones (3 vehículos 1982-1990)	5% MTBE	1.62	13.78	1.75	51.39	20.82	24.53	8.65	10.77	4.25
	6% Etanol	1.68	11.43	1.71	50.98	21.99	28.32	17.61	11.09	3.90
Carburados, con catalizador oxidativo (3 vehículos 1991-1992)	5% MTBE	0.61	9.91	0.99	36.34	4.77	1.27	3.00	6.34	3.94
	6% Etanol	0.55	7.63	1.01	27.15	3.11	0.66	4.30	7.83	3.83
Norma Tier 0 IEC, Catalizador multifuncional (4 vehículos 1994-1998)	5% MTBE	0.22	3.06	0.41	6.55	0.89	1.45	0.67	2.93	3.12
	6% Etanol	0.21	2.89	0.42	7.38	0.77	0.78	1.26	2.96	3.14

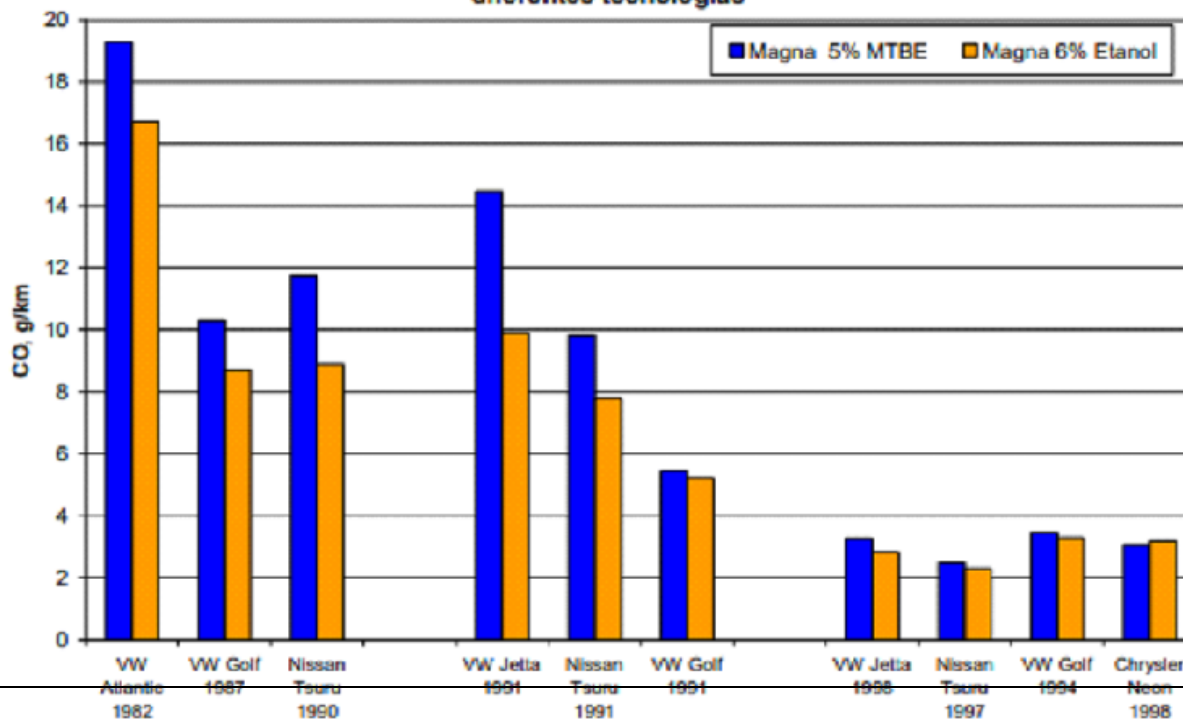
IEC: Inyección Electrónica de combustible RE: Reactividad específica.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 5.16 Emisión de hidrocarburos por escape en vehículos de diferentes tecnologías

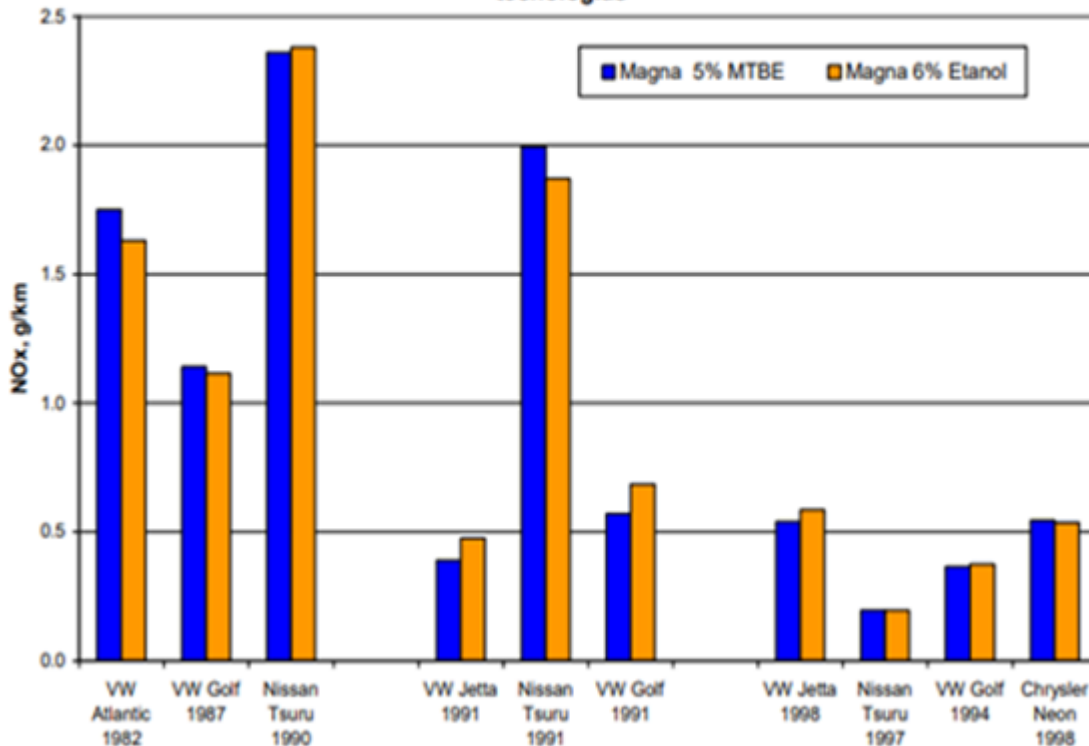


Gráfica 5.17 Emisión de monóxido de carbono en vehículos de diferentes tecnologías



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 5.18 Emisión de óxidos de nitrógeno en vehículos de diferentes tecnologías

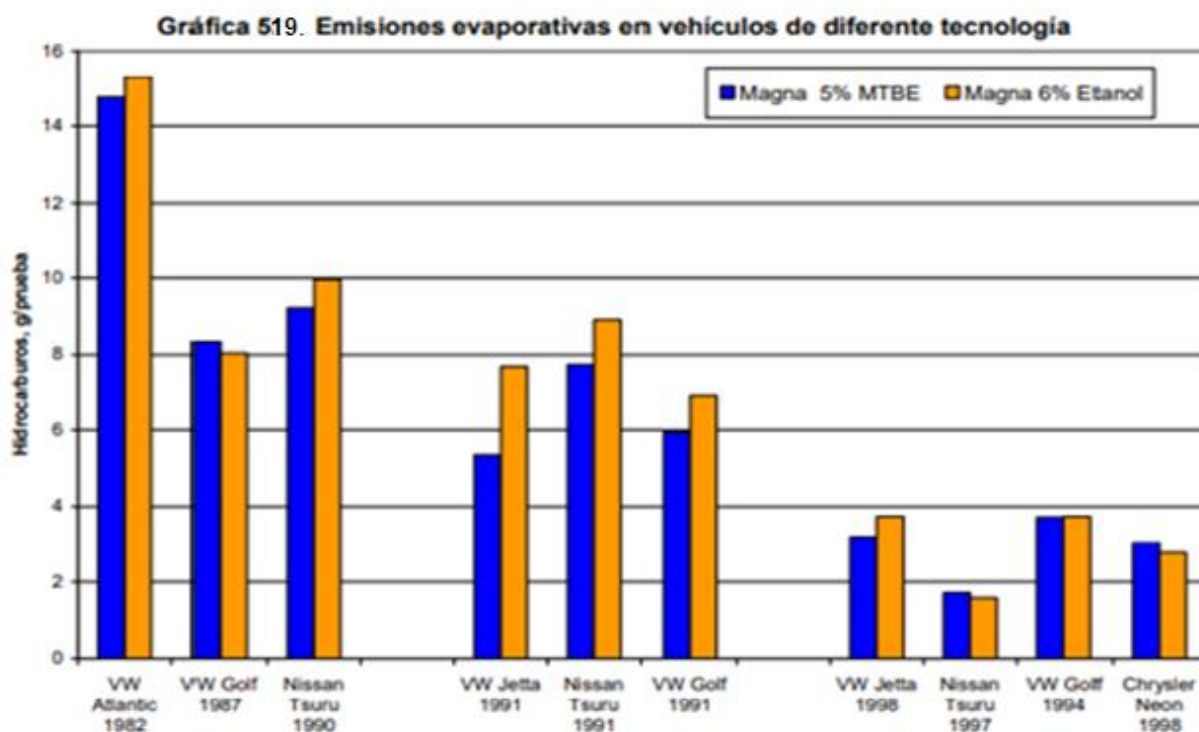


En promedio la FPO se incrementa significativamente en 10%. Lo anterior puede tener relación con la tendencia observada en el análisis de la masa total emitida, donde también se observó que algunos vehículos mostraban tendencia a ser mayor al utilizar la mezcla con etanol.

En las pruebas con los vehículos provistos de sistema de inyección de combustible y control de emisiones de circuito cerrado, se tiene que en promedio el CO y los hidrocarburos disminuyen 6 y 4%, respectivamente, con un incremento de 3% en las emisiones de NOx. Respecto al efecto evaporativo de las gasolinas, se tiene que en los vehículos carburados, al utilizar la mezcla con etanol, tienden a ser mayores, debido al incremento en la presión de vapor de 0.4 libras por pulgada cuadrada.

Este fenómeno no es notable en los vehículos provistos de sistema de inyección de combustible, debido a que este tipo de vehículos prácticamente no tienen partes del sistema de combustible abiertas a la atmósfera y además cuentan con sistemas modernos de recuperación de vapores, (**Gráfica 5.19**).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales



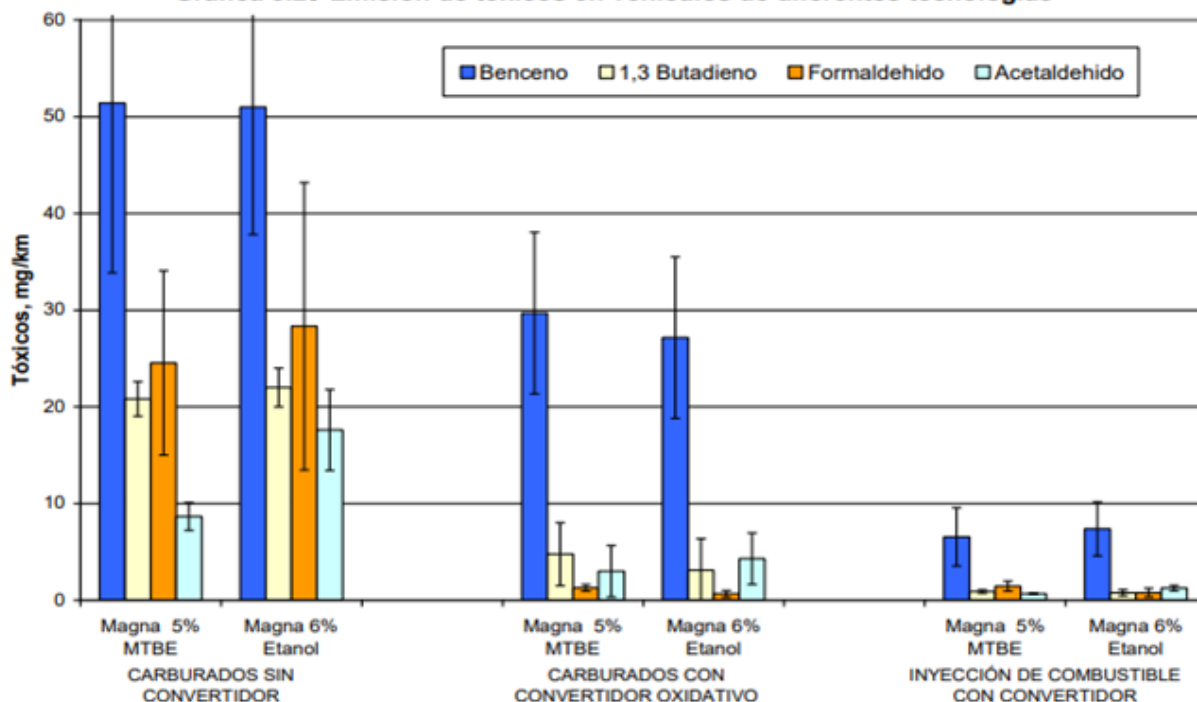
En lo concerniente a la emisión de compuestos tóxicos por el escape, aquí se observó que en todos los vehículos se incrementa entre 40 y 103% la concentración de acetaldehído con el empleo de etanol en la gasolina. El benceno, 1,3 butadieno y formaldehído muestran diferentes tendencias, en función de la tecnología de combustión y control de las emisiones de los automotores; sin embargo, las diferencias en magnitud son menores respecto a lo que acontece con el acetaldehído.

También es importante notar en la **gráfica 5.20** que en los vehículos provistos de convertidor las concentraciones de los otros compuestos tóxicos respecto al benceno tienen a reducirse, debido que en el catalizador se oxidan más fácilmente los hidrocarburos diferentes al benceno. En complemento al análisis de las emisiones sujetas a regulación, se realizó la especiación de los compuestos volátiles orgánicos provenientes del escape para estimar la reactividad específica de las gasolinas probadas.

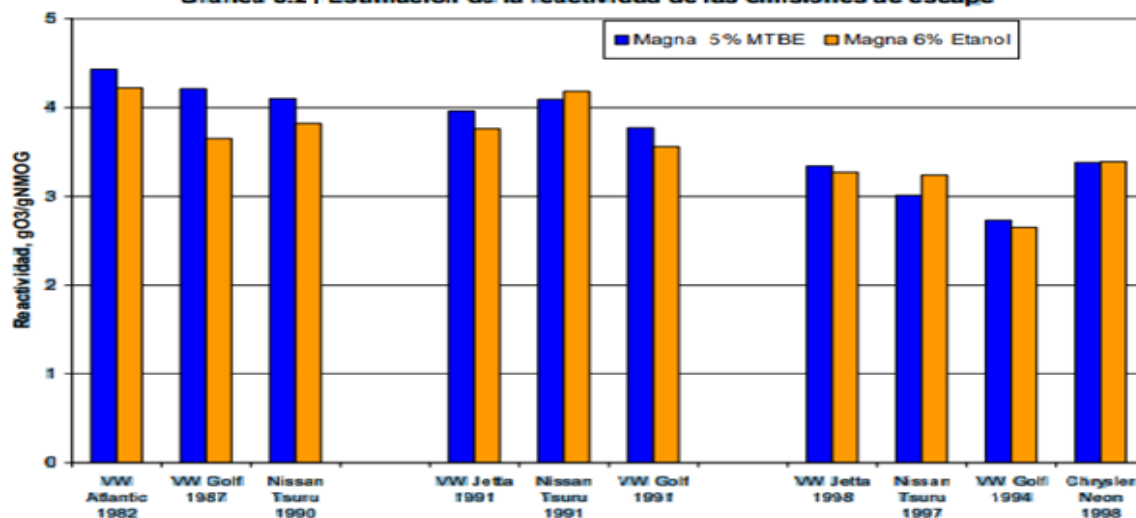
Para las tres tecnologías la reactividad de las emisiones asociadas al uso de una u otra gasolina fue similar, como se aprecia en la **gráfica 5.21**.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 5.20 Emisión de tóxicos en vehículos de diferentes tecnologías



Gráfica 5.21 Estimación de la reactividad de las emisiones de escape



Los resultados de este primer estudio advierten el comportamiento que tendrían las emisiones vinculadas al uso de una mezcla con 6% v/v de etanol respecto a una gasolina que contenga

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

5% v/v de MTBE, de ahí que los cambios observados puedan magnificarse por la diferencia en la concentración de oxígeno, particularmente en el efecto sobre la emisión de monóxido de carbono y los compuestos carbonílicos.

Resalta también la importancia de controlar la presión de vapor de la gasolina base, para evitar el comportamiento observado con gasolinas formuladas bajo el esquema seguido para la experimentación descrita. En este estudio no se realizó la especiación de las emisiones evaporativas.

Con relación a la experimentación realizada en 2002 para desarrollar modelos que correlacionaran las propiedades de las gasolinas con las emisiones de los automotores, de las 15 gasolinas consideradas en el protocolo de ensayos se seleccionaron para el presente análisis dos mezclas que concuerdan con el esquema propuesto por Pemex Refinación.

Las dos gasolinas base Magna se formularon con características que satisficieran las especificaciones de la ZMVM, diferenciándose particularmente por el oxigenante utilizado, como se aprecia en el **cuadro 5.6**.

Cuadro 5.6 Características de las gasolinas utilizadas en 2002

Propiedad	Magna MTBE	Magna Etanol
Presión de vapor Reid, lb/plg ²	6.9	7.0
Destilación D 86, % vol.		
10%	63.7	61.7
50%	102	108
90%	162	163
TFE, °C	202	202
(RON+MON)/2	87.7	87.6
Aromáticos, % vol	18.8	20.6
Olefinas, % vol	6.5	6.7
MTBE, % vol	11.0	---
Etanol, % vol	---	6.0
Azufre, ppm	406	386
Benceno, % vol.	0.90	1.13

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Las pruebas se realizaron en 30 vehículos de tres estratos tecnológicos, tomando en cuenta los cambios en las normas: 4 vehículos carentes de sistema de control de emisiones de escape, anteriores a 1991; 12 automóviles con sistemas de control de emisiones de referencia, año-modelo 1993 a 1998, conocidos en los EUA como Tier 0, provistos de convertidor catalítico multifuncional y mayoritariamente de sistema de inyección de combustible multi puerto y memoria adaptativa, a excepción del vehículo Monza 1998 que cuenta con sistema de mono inyección.

El cuadro 5.8 se resumen los factores de emisión promedio determinados en laboratorio con las dos gasolinas y para cada estrato tecnológico: punto (TBI); y finalmente 14 vehículos de bajas emisiones, año-modelo 1999 y posteriores, denominados Tier 1, que cumplieron con la norma de emisiones que entró en vigor opcionalmente desde 1999 en el Valle de México y que fue obligatoria desde el año 2001 en todo el país.

Los vehículos se seleccionaron considerando la integridad de sus componentes, así como los niveles de emisión observados en la inspección inicial, probándose en las condiciones en que se recibieron, por lo tanto, los factores de emisión promedio de las emisiones reglamentadas (CO, HCT y NOx) se mantuvieron en niveles cercanos a los máximos permisibles de las normas correspondientes.

En el diseño del experimento se estableció la realización de pruebas secuenciales, probando aleatoriamente y por duplicado cada una de las 15 gasolinas que conformaron la matriz de combustibles. Las gasolinas motivo del presente análisis no fueron consideradas en el programa para la determinación de emisiones evaporativas, por lo que no aparecen en este informe.

Asimismo, los resultados de especiación de emisiones en vehículos 1999 y posteriores fueron inconsistentes, debido a la incapacidad del sistema cromatográfico para cuantificar especies presentes en muy baja concentración. En el cuadro 5.8 se resumen los factores de emisión promedio determinados en laboratorio con las dos gasolinas y para cada estrato tecnológico:

Las diferencias entre los factores de emisión promedio para cada gasolina, muestran similitud con lo observado en los análisis anteriormente descritos y no son estadísticamente significativas, a excepción del cambio observado en la emisión de compuestos carbonílicos, en los cuales nuevamente se resalta la tendencia del formaldehído a disminuir en una magnitud entre 11 y 22%, en tanto que el acetaldehído se incrementa entre 36 y 77% al utilizar la mezcla de gasolina con etanol al 6% v/v.

Los automotores posteriores a 1993, equipados con sistemas modernos de inyección electrónica de combustible y catalizadores multifuncionales, además de memoria de control adaptativa en algunos casos, presentan generalmente un comportamiento estable, donde el

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

uso de una u otra gasolina no implica cambios significativos en las emisiones de los hidrocarburos emitidos, en tanto que el CO generalmente tiende a la baja y los NOx se comportan de manera indefinida.

Cuadro 5.8 Factores de emisión promedio en vehículos de diferentes tecnologías

Tecnología	Gasolina Base Magna	HCT, g/km	CO, g/km	NOx, g/km	Benceno, mg/km	1,3 butadieno, mg/km	Formaldehído, mg/km	Acetaldehído, mg/km	FPO mgO3/km
Carburados sin control de emisiones (4 vehículos 1989-1990)	11% MTBE	1.75	22.99	1.84	63.13	23.55	21.91	7.37	6360.71
	6% Etanol	1.80	22.27	1.91	64.47	23.44	17.69	10.02	6221.67
Norma Tier 0 IEC, Catalizador multifuncional (12 vehículos 1993-1998)	11% MTBE	0.22	2.43	0.44	11.46	1.30	3.27	1.37	940.29
	6% Etanol	0.23	2.28	0.41	10.20	1.18	2.91	2.42	926.19
Norma Tier 1 IEC, Catalizador multifuncional (14 vehículos 1999-2002)	11% MTBE	0.16	1.85	0.26	8.13	----	3.05	1.11	----
	6% Etanol	0.17	1.85	0.28	8.37	----	2.37	1.72	----

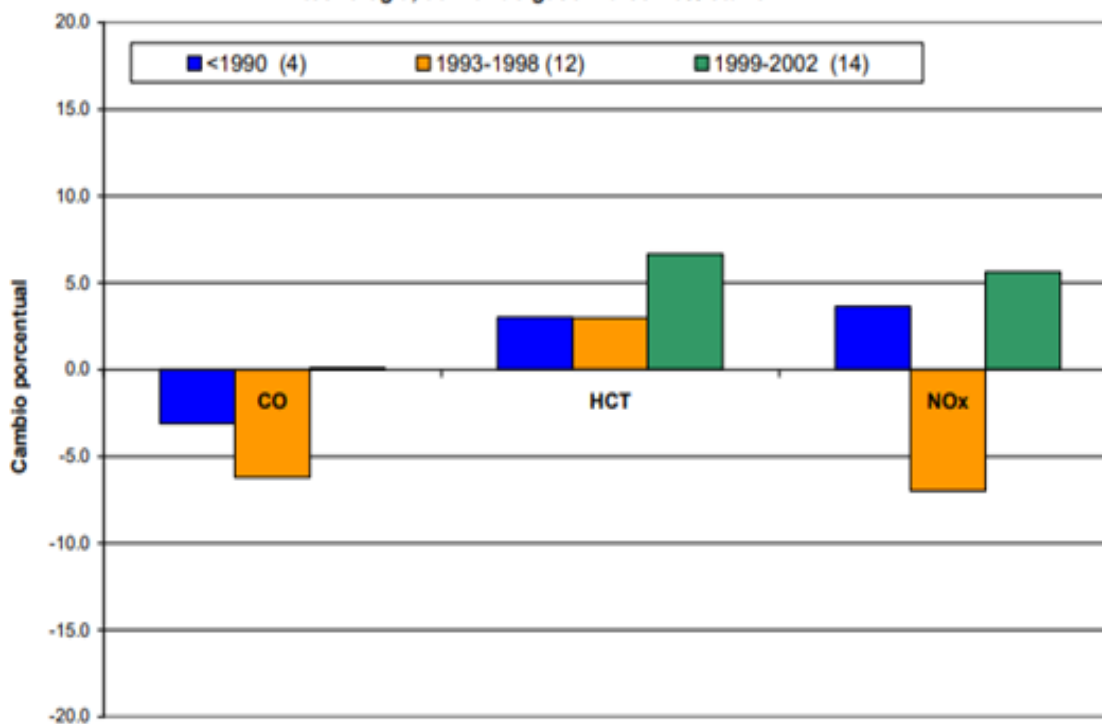
IEC: Inyección Electrónica de combustible

FPO: Formación potencial de ozono

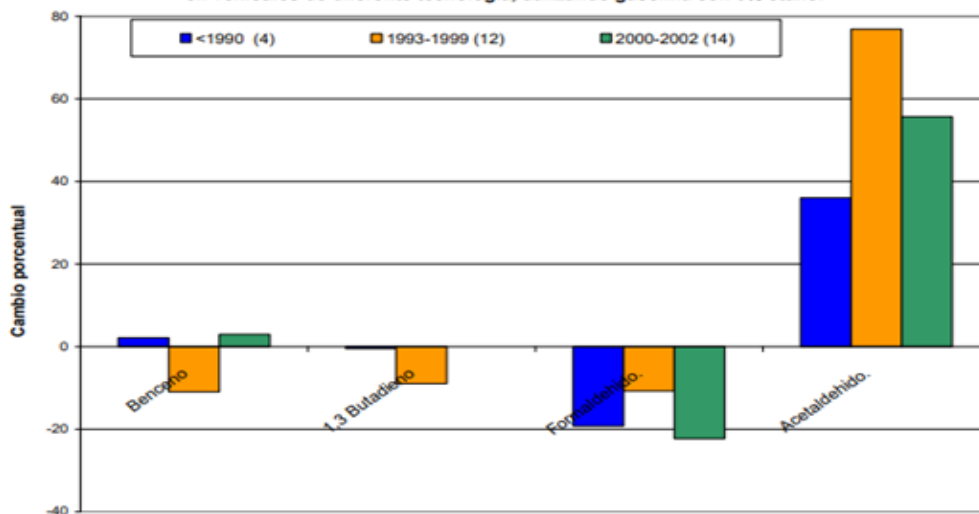
En las **gráficas 5.22 y 5.23** se resumen las diferencias porcentuales observadas con la mezcla de etanol respecto a la gasolina oxigenada con MTBE, para cada uno de los estratos tecnológicos probados

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Gráfica 5.22 Comportamiento en la emisión promedio en vehículos de diferente tecnología, utilizando gasolina con 6% etanol



Gráfica 5.23 Comportamiento en la emisión promedio de compuestos tóxicos en vehículos de diferente tecnología, utilizando gasolina con 6% etanol



Con base en las pruebas de laboratorio disponibles hasta ahora, correspondientes al presente estudio y los otros dos previamente realizados, se analizaron los resultados de las emisiones de escape de 52 automóviles de diferentes tecnologías de combustión y control de emisiones, para obtener la relación promedio de emisiones, Gasolina E-6/Gasolina MTBE, con cada estrato tecnológico y para cada estudio.

Las relaciones pueden ser de utilidad para la estimación del impacto en el inventario de emisiones, debido a que pueden aplicarse a diferentes factores de emisión disponibles para la gasolina de referencia. En el **cuadro 5.9** se resumen las relaciones observadas para los diferentes contaminantes:

**Cuadro 5.9 Resumen de la relación de emisiones GasolinaE-6/GasolinaMTBE
en vehículos de diferentes tecnologías**

Tecnología	Estudio	HCT	CO	NO _x	Benceno	1,3 Butadieno	Formaldehido	Acetaldehido
Carburados sin control de emisiones	1999	1.04	0.83	0.98	0.99	1.06	1.15	2.04
	2002	1.03	0.97	1.04	1.02	1.00	0.81	1.36
Carburados con catalizador oxidativo	1999	0.90	0.77	1.03	0.91	0.65	0.52	1.43
Norma Tier 0 IEC, Catalizador multifuncional	1999	0.97	0.94	1.03	1.13	0.87	0.54	1.88
	2002	1.03	0.94	0.93	0.89	0.91	0.89	1.77
Norma Tier 1 IEC, Catalizador multifuncional	2002	1.07	1.00	1.06	1.03	----	0.78	1.56
	2008	1.00	0.89	0.93	0.93	0.99	1.12	1.22

IEC: Inyección Electrónica de combustible

Los resultados de la experimentación hasta ahora realizada sobre el uso de etanol en la gasolina en sustitución del MTBE, en concentración equivalente de oxígeno, permiten inferir

que la emisión de los contaminantes reglamentados no tendría un impacto significativo al utilizar uno u otro compuesto oxigenado en las gasolinas, así como para algunos de los tóxicos analizados, siempre y cuando se controle la composición en los niveles típicos actuales. Asimismo, en el inventario de tóxicos emitidos por las fuentes móviles, es necesario estimar el impacto que tendría el inminente aumento en la emisión de acetaldehído, así como una posible reducción de la emisión de formaldehído. Respecto a las emisiones evaporativas, el uso de etanol no implicaría un incremento en ellas si se reformula la gasolina base para ajustar la presión de vapor a los niveles actuales.

Además, el beneficio principal estriba en la eliminación del MTBE evaporado, que es clasificado por la USEPA como tóxico. En los diversos estudios se observó que la formación potencial de ozono y la reactividad específica de las emisiones de escape vinculadas con el uso de ambas gasolinas se mantiene prácticamente sin cambio, lo cual se infiere de la similitud en la composición y propiedades de las gasolinas evaluadas.

Comportamiento en flotilla de vehículos

Se realizó el seguimiento de los 14 automotores que utilizaron gasolina base Magna con etanol durante 11 semanas. En la inspección inicial de las unidades se realizó la medición de emisiones en laboratorio mediante la prueba Hot-505, con la gasolina comercial contenida en el tanque. En el transcurso del programa de seguimiento con el empleo de la mezcla con etanol se midieron las emisiones en tres ocasiones.

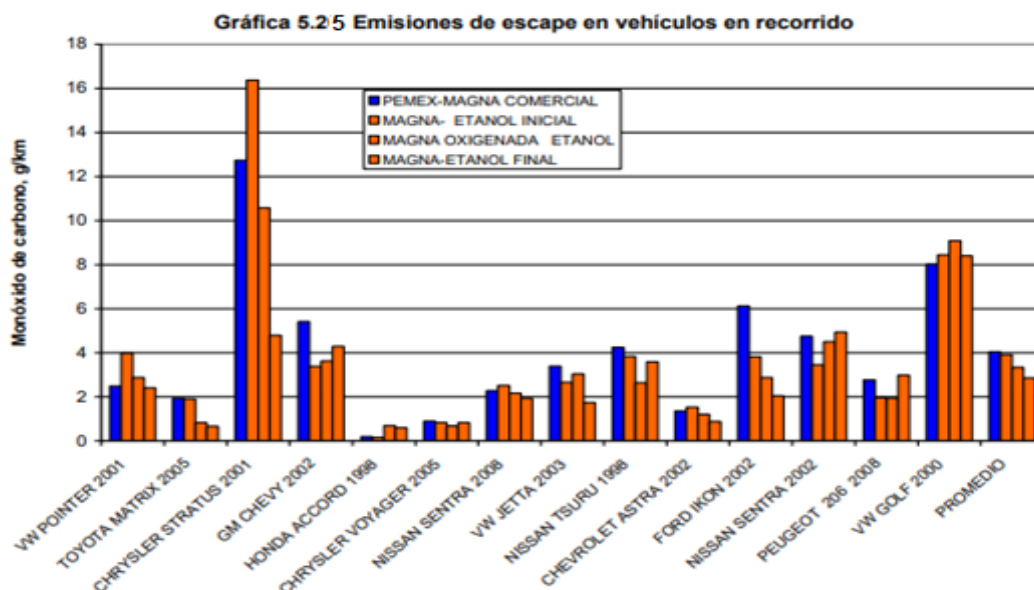
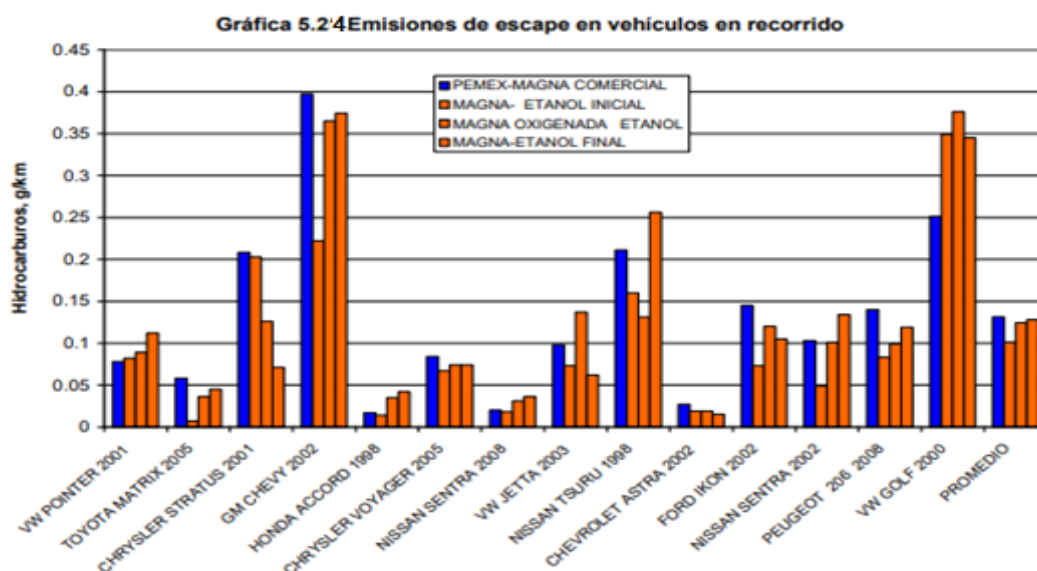
El propósito de las mediciones se enfocó a definir las condiciones de operación del vehículo por medio de las emisiones y determinar si el uso de etanol en un periodo relativamente corto modificaba sustancialmente las condiciones originales y estas a su vez se reflejaban en las emisiones.

La diferencia en las emisiones entre ambas gasolinas para los vehículos de la flotilla en recorrido no es comparable con el comportamiento observado en las pruebas secuenciales de laboratorio, debido a que en el proceso de medición periódica con vehículos sujetos a recorrido, intervienen otros factores que causan diferencias aleatorias en las emisiones, aun utilizando el mismo combustible.

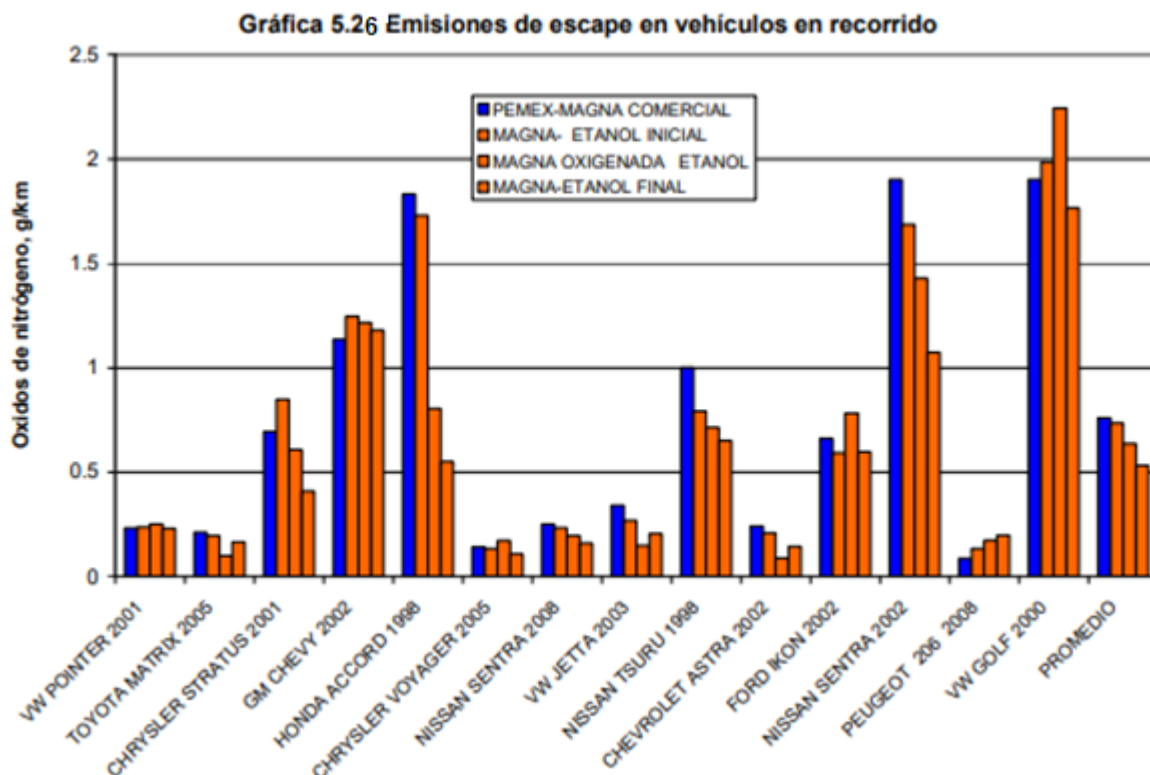
La variabilidad de las emisiones fue notoria principalmente en los vehículos considerados como altos emisores, debido primordialmente a las condiciones del vehículo y no propiamente al efecto del combustible evaluado.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Sin embargo, en la mayoría de los automóviles utilizados, las emisiones se mantuvieron en un rango aceptable de variación, lo cual nos permite inferir que el combustible no es un factor que ocasione problemas en el desempeño del automotor y que esto a su vez se refleje en un cambio súbito y sistemático en las emisiones durante el periodo de seguimiento. Lo anterior puede apreciarse en las gráficas 5.24 a 5.26.



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales



Igualmente se realizó la medición de emisiones evaporativas en reposo caliente al iniciar y concluir el uso de la gasolina con etanol. Además de aportar factores de emisión de vehículos en circulación para la estimación del impacto en el inventario de emisiones, se analizó también el comportamiento de los sistemas de recuperación de vapores como resultado del uso continuo de etanol.

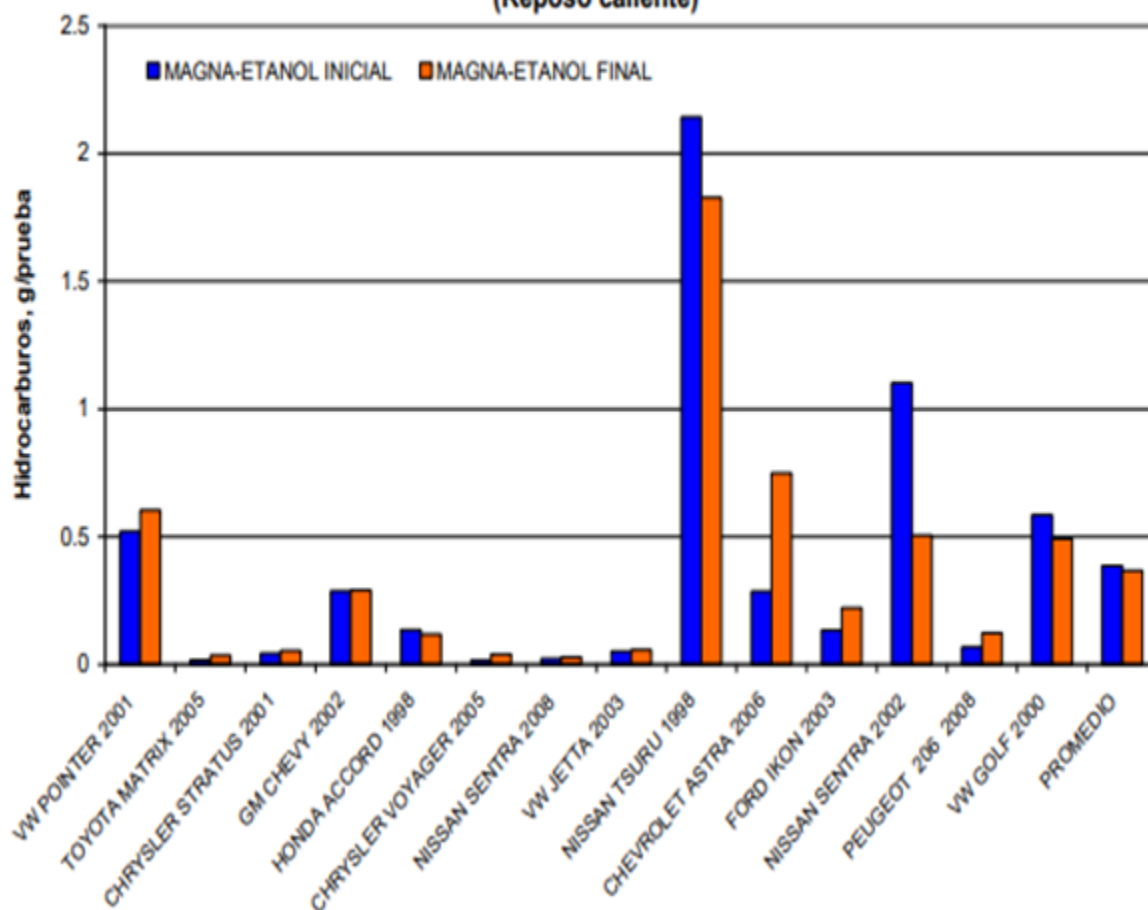
La diferencia promedio entre las mediciones del inicio y final de la prueba no es notoria; sin embargo, parece haber una tendencia a incrementarse con el uso de etanol, como se puede observar en la gráfica 5.27.

Esta tendencia no debe pasar inadvertida, debido a que dos estudios realizados en California señalan que las gasolinas mezcladas con etanol tienden a fugarse con mayor facilidad a través de los plásticos que componen los sistemas de combustible de los automotores, en comparación con las gasolinas oxigenadas con MTBE o sin este.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En dichos estudios se determinó que las emisiones por permeabilidad tienden a aumentar en 65% en promedio, lo que equivale a incrementar la masa de hidrocarburos en 1.4 gramos por día, (CRC, 2004), (CRC, 2006). Aunque es difícil cuantificar el incremento proporcional en la prueba de una hora de reposo caliente, es factible que en vehículos con bajas emisiones se refleje este fenómeno

Gráfica 5.27 Emisiones evaporativas en vehículos en recorrido (Reposo caliente)



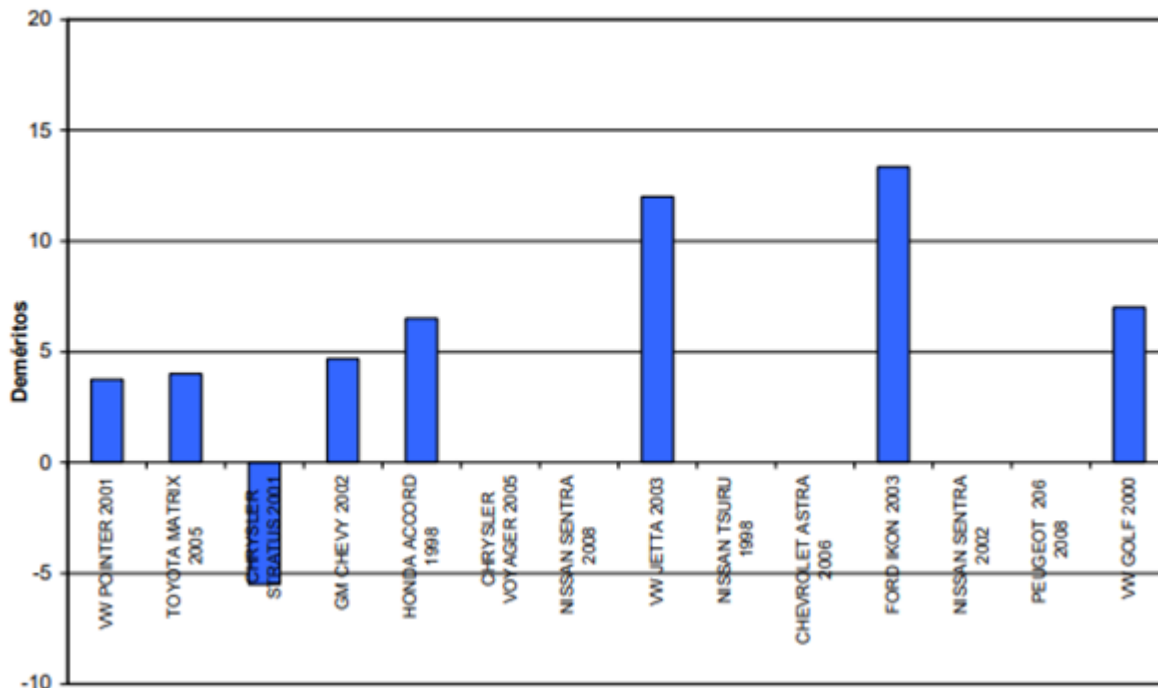
En relación con la evaluación de la percepción de los usuarios de la gasolina mezclada con etanol sobre el desempeño de sus vehículos, únicamente uno percibió mejor manejabilidad, seis usuarios la consideraron igual, con cero deméritos, y el resto percibieron fallas moderadas

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

en el arranque y aceleración en frío, lo cual desde el punto de vista técnico no tiene relación alguna con las propiedades de la gasolina, ya que el uso de etanol permite una mejor evaporación a baja temperatura. **Gráfica 5.28**

La escala de calificación de deméritos propuesta por el Coordinating Research Council de EUA para evaluar el desempeño que perciben los usuarios, se enfoca a resaltar los fallos que pudiesen notar, respecto a la forma en que regularmente conducen su vehículo con las gasolinas comúnmente empleadas, (CRC, 2000).

Gráfica 5.2 8 Percepción de desempeño en vehículos que utilizan mezcla con 6 % de etanol



En ese sentido, es de esperar que el combustible sujeto a evaluación genere realmente una percepción negativa para calificar demeritoriamente la gasolina propuesta.

Por ejemplo, en caso de notar fallas moderadas en las cuatro condiciones evaluadas, la calificación podría alcanzar 46 deméritos, pero si las fallas que se perciben son altamente notorias en las cuatro condiciones, se puede calificar hasta con 92 deméritos.

En este caso los resultados corresponden por lo general a la percepción de una falla moderada en el desempeño, ya que la gasolina mantiene sus propiedades dentro de los parámetros

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

especificados y, por otra parte, presentan índices de manejabilidad dentro de los niveles requeridos por los fabricantes de vehículos, como se observa en el **cuadro 5.10**

Cuadro 5.10 Índice de manejabilidad de las gasolinas

Gasolina	Índice de manejabilidad
Pemex-Magna ZMVM	552
Gasolina base Magna Etanol	568
Gasolina base Magna MTBE	571
Especificación ASTM D 4814-07	597 máx.

En la inspección superficial que se realizó periódicamente al sistema de combustible de los automóviles, no se percibieron cambios cualitativos, como fisuras, flacidez o rigidez en las mangueras y plásticos que lo conforman. Adicionalmente, se midió con un micrómetro el diámetro exterior en un punto de una manguera en particular como una medida para determinar el posible hinchamiento de los hules, sin observarse cambios perceptibles en las dimensiones.

Los procedimientos de prueba para estimar la respuesta que tendrán los componentes del sistema de combustible, como hules, plásticos y metales, al utilizar continuamente gasolina mezclada con compuestos oxigenados (SAE J 1748 y SAE J 1747), consideran entre 500 y 3000 horas continuas de inmersión de testigos.

Si bien es cierto que el programa experimental de pruebas de uso continuo de la mezcla con 6% v/v de etanol no considera la inmersión de todos los componentes, es evidente que las bombas dentro del tanque, líneas, dosificadores de combustible, reguladores de combustible y filtros, entre otros, estuvieron en contacto constante con la gasolina de prueba durante 1800 horas en promedio.

Aun cuando no se realizó la inspección interna de los componentes expuestos a la mezcla con etanol, se sabe que los efectos principales del uso de etanol, si es que los hay, se reflejan en el taponamiento de los componentes del sistema de medición de combustible (inyectores), el bloqueo de las partes en movimiento (rotores de bombas) o la obstrucción de filtros y cedazos, lo cual se reflejaría en el desempeño y emisiones de los automotores, lo cual no se observó ni evidenció durante el desarrollo de la presente prueba.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Finalmente, al concluir el programa se realizó la remoción de filtros de gasolina de cinco automotores de la flotilla, a los cuales se tuvo acceso (Ford Ikon, GM Chevy, Nissan Tsuru, VW Golf y VW Jetta). Se midió la tasa de entrega de combustible por gravedad, comparando el filtro usado respecto a la tasa de entrega que presentó cuando estaba nuevo, antes de instalarse en el vehículo, de acuerdo con lo siguiente (**cuadro 5.11**):

Cuadro 5.11 Tasa de entrega de gasolina en filtros

ID	Vehículo	Filtro nuevo, lpm	Filtro usado, lpm	Relación F_{USADO}/F_{NUEVO}
F11	Ford Ikon 2003	2.46	2.44	0.991
F4	GM Chevy 2002	2.42	2.31	0.955
F9	Nissan Tsuru 1998	2.53	2.47	0.976
F14	VW Golf 2000	1.88	1.82	0.968
F8	VW Jetta 2003	1.93	1.87	0.969

La tasa de entrega de combustible se mantuvo prácticamente en una relación cercana a uno, lo cual indica que los filtros analizados prácticamente no presentaron obstrucción y se mantuvieron limpios durante el periodo relativamente corto de prueba.

Lo anterior puede obedecer también a que, en el desarrollo de la prueba, la gasolina se suministró de los tambores de 200 litros hacia el tanque de los vehículos con una bomba neumática, pero se colocó un filtro de 10 micras a la descarga de la bomba, garantizando con ello la entrega de gasolina limpia.

En resumen, los resultados cualitativos y cuantitativos de la prueba realizada con una flotilla de 14 vehículos que utilizaron continuamente durante once semanas una gasolina base Magna ZMVM con 6% v/v de etanol, mostraron que los vehículos pueden tener un desempeño similar al que se observa con las gasolinas oxigenadas con MTBE.

La prueba permitió inferir que los vehículos que utilizarían la mezcla en la Prueba Piloto en la TAR Cadereyta no deberían presentar problema alguno en su comportamiento, al garantizar un programa adecuado de preparación de las instalaciones desde la refinería hasta las estaciones de servicio, así como el control en la preparación y manejo de la mezcla.

La duración de la prueba de seguimiento a la flotilla de la ZMVM bajo condiciones controladas no puede ser concluyente sobre el comportamiento que podrían tener a largo plazo todas las tecnologías que conforman el parque vehicular de las zonas metropolitanas que utilizan

gasolinas oxigenadas, ya que podría haber ciertos estratos que sean sensibles al uso de alcohol en baja concentración.

Compatibilidad de materiales en contacto con el etanol y sus mezclas.

Uno de los cuestionamientos más frecuentes sobre el uso de etanol en las gasolinas, es si los diversos materiales empleados en los sistemas de almacenamiento, transporte y suministro, así como en los automotores, son compatibles con el alcohol etílico y sus mezclas.

Se han realizado un importante número de estudios y se cuenta con una amplia base de información, pero a la fecha no se dispone de respuestas concluyentes, ya que demoran largo tiempo en investigación y siempre podrá existir alguna duda sobre los problemas que puedan surgir a mediano y largo plazo. La química del etanol es muy diferente a la de otros hidrocarburos que se utilizan como combustibles.

Resultado de ello es que el mezclado del etanol en las gasolinas genera desafíos técnicos que deben atenderse cuidadosamente en la producción, mezclado, distribución y suministro de gasolinas para uso automotriz, como son:

- El efecto del etanol en la presión de vapor, el número de octano y la destilación.
- Las características y calidad de la gasolina base para asegurar el correcto desempeño de los automotores,
 - La tendencia del etanol a incrementar el contenido de agua disuelta en la gasolina, que derive en corrosividad o la separación de fases. Ciertos desafíos pueden ir solventándose conforme vaya creciendo el uso de etanol combustible en el mundo, los cuales inicialmente pueden manejarse por medio de especificaciones y procedimientos adecuados, así como con buenas prácticas internas, además de tener cuidado en:
- Remoción de suciedad, herrumbre y otros contaminantes sólidos,
- Compatibilidad de las gasolinas que contienen etanol con los materiales comúnmente utilizados en los sistemas de distribución y suministro de combustibles, en particular la permeabilidad y corrosión de esos materiales,
- La presencia de sulfatos que pueden ocasionar la obstrucción de los sistemas de inyección,
- Emplear los desnaturalizantes adecuados,
- En tanto no se asegure la integridad de las mezclas, restringir el transporte en poliductos,
- Seguridad y medidas contra incendio,
- Uso de aditivos inhibidores de corrosión,

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

- Orientar el mezclado de etanol a las terminales. Respecto a la compatibilidad de los materiales que comúnmente se utilizan en los sistemas de distribución y suministro de combustible, el etanol se diferencia de los hidrocarburos de la gasolina en tres principales aspectos:
- La presencia del grupo polar hidroxilo (-OH),
- El tamaño relativo de la molécula de etanol, y
- La alta conductividad del etanol, así como de las mezclas con gasolina.

Debido a estas diferencias, diversos componentes del sistema de distribución son menos compatibles con las mezclas gasolina-etanol que con los combustibles a base de hidrocarburos únicamente, (Concawe, 2008). Muchos elastómeros del sistema de combustible, que tienen excelente compatibilidad con los combustibles a base de hidrocarburos, están constituidos por componentes que les imprimen un carácter polar. Dichos componentes contribuyen a la estabilidad del elastómero por medio de los enlaces de hidrógeno y otras interacciones.

Estas interacciones pueden ser vulnerables a la sustitución del grupo hidroxilo del etanol. Por esta razón, algunos elastómeros pueden perder su integridad estructural con el tiempo debido a la pérdida de estabilidad en las interacciones de los puentes de hidrógeno, cuando dichos elastómeros se exponen a las mezclas de gasolina con etanol. El etanol también puede extraer ciertos plastificantes en los elastómeros, reduciendo la flexibilidad y dureza del elastómero.

Algunos componentes del sistema de combustible, tales como sellos, tuberías y juntas que están hechas de polímeros y elastómeros, deben diseñarse para mantener su integridad estructural, resistencia y flexibilidad después de exponerse prolongadamente a las mezclas de gasolina-etanol.

Debido a la pequeñez de su molécula, el etanol se puede difundir a través de los materiales a base de elastómeros. Con el tiempo, el etanol puede acumularse en dichos materiales causándoles ablandamiento e hinchazón, resultando en un debilitamiento global de la estructura del elastómero. En condiciones normales de uso, los metales están siempre sujetos a la corrosión.

Sin embargo, es importante notar que la adición de etanol a la gasolina acelera los mecanismos de corrosión del acero, principalmente debido a la eventual presencia de agua y ácidos orgánicos en la mezcla. Por ello es importante controlar la presencia de ambos en la especificación del alcohol puro o desnaturalizado. Por otra parte, la corrosividad de las mezclas gasolina-etanol es directamente proporcional a la concentración de alcohol utilizada. En comparación con los hidrocarburos, el etanol tiene una alta conductividad y mantiene activa la funcionalidad del oxígeno.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Esto puede contribuir a los problemas de corrosión y desgaste en algunos componentes metálicos. Además, la suspensión de partículas de agua en la mezcla gasolina-etanol puede promover el herrumbre y/o la corrosión galvánica. La tendencia del etanol a remover los depósitos de barniz y gomas puede tener un impacto significativo. Con la remoción de tales depósitos, el etanol puede acelerar el desgaste de los componentes metálicos que están regularmente en contacto con el combustible debido a la erosión que provocaría el choque de las partículas suspendidas sobre las superficies.

El empleo de inhibidores de corrosión puede ayudar a mitigar este problema, aunque la compatibilidad de dichos aditivos con las mezclas gasolina-etanol debe evaluarse exhaustivamente. Con la entrada masiva del etanol en el escenario de las gasolinas oxigenadas y reformuladas, como sustituto del MTBE, surgieron cuestionamientos acerca de la compatibilidad del etanol con los materiales utilizados en los sistemas de almacenamiento y suministro de los combustibles, así como en los componentes de los automotores.

En un principio, mucha de la información generada sobre la compatibilidad con los materiales no fue precisa o incompleta, causando alarma entre los consumidores. En los años recientes el etanol y sus mezclas con gasolina han sido ampliamente probados para determinar sus efectos sobre diversos metales, plásticos y elastómeros. Dichas pruebas han incluido ensayos controlados de laboratorio y proyectos de demostración en campo. La investigación sobre la compatibilidad de los materiales utilizados en el manejo del etanol y sus mezclas con gasolina se enfoca a dos grandes áreas:

- La infraestructura del productor de etanol puro, de quien hace las mezclas, así como del que las vende al consumidor final, y
- Los componentes del sistema de combustible de los automotores.

API publicó en su sitio de Internet una guía que resume los diversos estándares y especificaciones que son de utilidad para las industrias petrolera y de los biocombustibles, así como procedimientos de prueba para la evaluación de componentes de los automotores, (API, 2009).

Por otro lado, el Grupo de Calidad de Combustibles y Administración de las Emisiones de CONCAWE, perteneciente a la Unión Europea, publicó las pautas para el mezclado y manejo de gasolinas para automotores que contienen hasta 10% v/v de etanol, en respuesta al crecimiento que ha tenido el uso de ese alcohol en las gasolinas, como resultado de la directiva de Biocombustibles 2003/30/EC, (Concawe, 2008)

Las pautas propuestas para la Unión Europea resumen las experiencias de Europa, Brasil y EUA sobre el manejo del etanol en baja concentración y son por el momento el referente más parecido al programa que se pretende implementar en México. La norma europea EN228

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

permite el uso de etanol en una concentración de hasta 5% v/v, en tanto no se disponga de información y resultados que garanticen el correcto desempeño de los automotores con mezclas de mayor concentración.

En ese sentido, las mencionadas pautas se concentran principalmente, en el tema de compatibilidad de materiales en el sistema de distribución de combustible y no a los componentes del sistema de combustible utilizados comúnmente en los automotores. En los **cuadros 5.12 y 5.13** se presenta un resumen de los materiales recomendados en el sistema de distribución, así como aquellos que deben evitarse cuando se maneja etanol o mezclas gasolina-etanol.

En términos generales, los cuadros anteriores presentan similitudes con las recomendaciones que hace API en las Prácticas Recomendadas 1626 para el almacenamiento y manejo del etanol y sus mezclas en terminales de distribución y estaciones de servicio, (API, 1985).

Cuadro 5.12 Recomendaciones de materiales considerados para el uso de etanol y aplicaciones de mezcla gasolina-etanol, (Concawe, 2008).

Material	Recomendado	No recomendado
Metales	Acero al carbón, con tratamiento térmico en la unión de soldaduras. Acero inoxidable Bronce Aluminio	Zinc y materiales galvanizados Latón Acero con recubrimiento de plomo/estaño Aluminio (para E-100)
Elastómeros	Buna N (Mangueras y juntas) Fluorel Fluorosilicon Neopreno (Mangueras y juntas) Caucho vulcanizado Viton	Buna N (Sellos únicamente) Neopreno (Sellos únicamente) Caucho uretano Acrilonitrilo-butadieno mangueras Tereftalato de polibuteno
Polímeros	Acetal Polipropileno Polietileno Teflón Plástico de fibra de vidrio reforzado	Poliuretano Polímeros que contengan grupos alcohol Nylon 66 Fibra de vidrio reforzado poliéster y resinas epoxicas Shellac
Otros	Papel Piel	Corcho

Asimismo, el consenso entre los productores de gasolinas respecto a los materiales compatibles con el etanol y sus mezclas se basa en normas desarrolladas por ASME, NFPA y UL, por lo que la adaptación de los nuevos esquemas de producción de las gasolinas E-10 y E-

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

85 ha sido relativamente rápido, (API, 2009). Por otro lado, y en una situación de menor consenso, se tiene a la industria automotriz, donde las posiciones de los algunos fabricantes son encontradas, respecto a la aceptación del etanol como oxigenante y la concentración máxima permisible por los vehículos de un mercado en particular.

Las mezclas con hasta 10% v/v de etanol han sido ampliamente estudiadas y, con pocas excepciones, la mayoría de los fabricantes no ponen restricciones al uso de gasolina con etanol en ese porcentaje.

Cuadro 5.13 Compatibilidad del etanol con materiales comúnmente utilizados en los sistemas de distribución de combustible, (Concawe, 2008)

Concepto	Recomendado	No recomendado
Contenedor de derrames (De tanques y rack de tuberías)	Convencionales	Bardas de arcilla
Tanques utilizados para E-5	Acero templado Plástico de fibra de vidrio reforzada	Algunos materiales utilizados comúnmente para prevenir pequeñas fugas, como antiguos tipos de resinas epoxicas o poliéster.
Tanques utilizados para etanol puro	Puede requerirse un tanque construido de resinas especiales.	
Bombas utilizadas para etanol puro	Sellos de carbón y cerámica. Materiales de empaque impregnados con Teflón.	
Sellos de tubería utilizados para E-5 y etanol puro	Cinta Teflón	Selladores a base de alcohol
Medidores usados para E-5	Se recomienda recalibrar los medidores después de 10-14 días después de utilizar la mezcla por primera vez.	
Medidores usados para etanol puro	Deberán seleccionarse O-rings y sellos internos diseñados específicamente para usarse con etanol.	
Filtros de combustible para E-5	Instalar en dispensario filtro de 10 micras y cambiarlo con frecuencia después de la conversión a E-5. Después puede cambiarse con la frecuencia de las gasolinas sin alcohol.	El etanol puede disolver algunos pegamentos utilizados en elementos filtrantes que no fueron diseñados para este servicio. Filtros que contengan shellac.
Mangueras usadas para E-5	No se reportan problemas	
Mangueras usadas para etanol puro	Consultar con el fabricante	
Pistola de dispensarios usados para E-5	No se reportan problemas	

En la cuarta edición de la Carta Mundial de Combustibles (WWFC), propuesta por las asociaciones de fabricantes de vehículos, para oxigenar las gasolinas se da preferencia al uso de éteres en una concentración menor a 2.7% peso de oxígeno; sin embargo, se sugiere que en los casos donde se utilice el etanol, la concentración no sobrepase de 10% v/v, (WWFC, 2006).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Aunado a lo anterior y en virtud del rápido crecimiento en el consumo de gasolinas con etanol, en julio de 2008 se publicó una propuesta de especificaciones para el etanol puro que se utiliza en mezclas de hasta 10% de etanol. En dicho documento se establece textualmente que “los fabricantes de vehículos y motores diseñan sus productos para hacerlos compatibles con diferentes concentraciones de etanol.

Virtualmente todos los vehículos con motores de encendido por chispa son compatibles y garantizados para el uso de gasolina que contenga hasta 10% de etanol; las excepciones pueden incluir vehículos antiguos o clásicos y ciertas embarcaciones”, (WWFC, 2008). De las posiciones anteriormente expuestas, se infiere que la mayor preocupación de los fabricantes de vehículos y los productores de combustibles se centra en los vehículos de mayor edad.

Es obvio que los materiales utilizados en el sistema de combustible de los vehículos recientes han mejorado significativamente respecto al equipamiento original que utilizaban muchos vehículos antiguos.

Los viejos sistemas de combustible podían tener piezas de hule natural o sintético mucho menos compatibles con las gasolinas de hoy, respecto al VitonR y los fluoroelastómeros utilizados en los modernos sistemas de combustible; sin embargo, también es probable que un número importante de componentes ya hayan sido remplazados por partes compatibles con las gasolinas actuales

La necesidad de agregar aditivos inhibidores de corrosión también es casi consensual y los fabricantes de aditivos ofrecen una gama de alternativas para este fin, pero la decisión de añadir un aditivo depende sobre todo de las especificaciones del etanol. En este sentido, cabe observar la especificación donde se establecen niveles máximos de acidez total (pH), conductividad eléctrica, contenidos de iones cloruro, sulfato, hierro, sodio y cobre, para garantizar niveles tolerables de corrosividad a los metales.

Con relación a la experiencia en México sobre la compatibilidad de la mezcla E-6 con los materiales utilizados en los sistemas de suministro de los automotores, en el año 2000 se evaluó el comportamiento de 28 muestras de componentes de carburador, filtros, líneas y empaques al estar en contacto durante 24 días con gasolina Pemex-Magna Oxigenada con etanol.

De los resultados de dicho estudio se observó que al exponer los materiales metálicos y no-metálicos a los combustibles en estudio, no se percibieron cambios significativos por el uso del etanol con respecto a los causados por la gasolina oxigenada de uso actual, a excepción de ciertos adhesivos, polímeros y corcho utilizados en los carburadores, (IMP, 2000).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Pickett realizó en 2006 un análisis sobre las características tecnológicas de los automotores que circulan en EUA y su aceptación a las diversas mezclas de etanol. En general establece que todos los vehículos son capaces de tolerar la gasolina oxigenada con etanol en concentración igual o inferior a 5% v/v.

En tanto que todos los automotores con una antigüedad entre 10 y 15 años, a excepción de los provistos de carburador, pueden utilizar gasolina con etanol entre 5 y 10% volumen. Para concentraciones entre 10 y 15% de etanol, así como concentraciones superiores, los automotores requieren diseños especiales en algunos componentes de los automotores. Lo anterior se resume en el siguiente **cuadro 5.14**:

Cuadro 5.14 Compatibilidad de tecnologías con las mezclas de combustible

Etanol en la gasolina, % volumen.	Carburador	Inyectores	Bomba	Dispositivos de control de presión	Filtro de gasolina	Sistema de ignición	Control de emisiones evaporativas	Tanque de gasolina	Convertidor Catalítico	Motor	Aceite lubricante	Múltiple de admisión	Sistema de gases de escape
<= 5	Cualquier automotor												
5 - 10	Automotores de entre 10 y 15 años de antigüedad												
10 - 25													Compatible
25-85													
> 85													

 Vehículos con diseños especiales

Con base en la revisión de los manuales de operación y servicio de los automotores fabricados o importados en 1995, la Coalición para el Desarrollo de Combustibles Limpios de EUA (CFDC, 1996), aseguró que todas las marcas de vehículos en EUA podían utilizar gasolina con etanol en proporción de hasta 10% volumen, aunque por lo general se inclinan por el uso de éteres en proporción menor a 15%.

La revista “Cambios en la gasolina IV” publicó nuevamente las recomendaciones de los fabricantes para los modelos de 1999, manteniéndose prácticamente los mismos lineamientos, aunque con recomendaciones sobre el uso de aditivos y particularidades para los vehículos que se venden en California, (RFA, 2009) (**cuadro 5.15**)

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 5.15 Recomendación de combustibles por lo fabricantes en EUA, (RFA, 2009)

Fabricante	Uso de oxigenados	Comentarios
Acura, Alfa Romeo, Audi, BMW, Chrysler, Ford, General Motors, Honda, Hyundai, Land Rover, Lexus, Mazda, Mercedes-Benz, Mitsubishi, Nissan, Subaru, Suzuki, Toyota, Volkswagen, Volvo	Hasta 15% v/v de MTBE Hasta 10% v/v de Etanol No metanol	Chrysler, Ford, General Motors se pronuncian por el uso de gasolinas reformuladas para abatir los problemas de contaminación
Aston Martin, Ferrari, Infiniti, Porsche	No informan	

El gobierno australiano limitó el nivel de etanol utilizado en las gasolinas a un máximo de 10% v/v. Sin embargo, en apego a la norma europea, y debido a que muchos de los vehículos provienen de ese continente, la Cámara de la Industria Automotriz publicó un listado, con razones técnicas, de los vehículos que pueden utilizar las gasolinas con etanol E-5 o E-10, conforme a lo que se expresa en el **cuadro 5.16**.

Algunos fabricantes de vehículos en México han externado su oposición al uso de etanol en la gasolina. Sin embargo, si durante años se ha argumentado que la tecnología de los automotores es similar a la de muchos de los países a donde se exportan, surge la pregunta de si los fabricantes que ponen restricciones lo hacen por una postura conservadora o porque efectivamente realizaron pruebas con las gasolinas que se proponen.

La AMIA ha manifestado extraoficialmente que México podría adoptar un límite máximo de 5% de etanol, similar al de la Unión Europea. Sería deseable que las armadoras pudieran manifestar claramente qué estratos vehiculares serían susceptibles de daño con el etanol para prevenir posibles reclamos de los usuarios.

De acuerdo con la información expuesta, se observa que la mayoría de los fabricantes, con pocas excepciones, no ponen restricciones a la utilización de gasolina con etanol en concentración menor a 10%. La mezcla E-5 garantiza en la mayoría de los casos la ausencia de problemas en vehículos de cualquier tecnología y antigüedad. Muchos de los países que se iniciaron en el uso de etanol combustible han adoptado el modelo seguido en EUA, utilizando mayoritariamente la mezcla E-10.

Entre ellos se incluyen países de Latinoamérica como Colombia y Costa Rica, con automóviles de variadas marcas, tecnologías y antigüedad, sin que a la fecha se reporten daños de consideración en el parque vehicular, (CEPAL, 2007)

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 5.16 Recomendación de gasolinas E-5 y E-10 en Australia, (CFDI, 2009)

Fabricante	Año-modelo	Adecuado para E-5		Adecuado para E-10	
		Si	No	Si	No
Alfa Romeo	Todos los posteriores 1998	✓			x
Audi	Todos los posteriores a 1986 excepto: Audi A3 1.8L ('APG' >2000) y A4 2.0L ('ALT' >2001)	✓		✓	
Ford	Focus (2002-2004), F-series (1986-1992), Ka (Todos), Mondeo (Todos)	✓			x
Ford	Todos los posteriores a 1986 excepto: Courier 2.0L & 2.6L (Todos), Econovan (pre-2002)	✓		✓	
Honda	Civic >2004; CRV >2003; Accord >2003; Odyssey >2004	✓		✓	
Hyundai, Nissan	Todos los posteriores 2003	✓		✓	
BMW, Chrysler, Land Rover, Mercedes Benz, Saab, Volvo	Todos los posteriores 1986	✓		✓	
Mazda	Todos los modelos excepto: Mazda2 >2005, Mazda3, Mazda6 >2005		x		x
Mitsubishi, Volkswagen	Todos los posteriores a 1986 con inyección de combustible	✓		✓	
Peugeot	Todos los posteriores 1997, excepto: 306 (motor XU)	✓		✓	
Renault	Todos los posteriores 2001	✓			x
Subaru	Todos los posteriores 1990 excepto: Todos Subaru (< 1990) Subaru Liberty B4 (2002 - 2003), Subaru Liberty GT (2004 - 2006)	✓		✓	
Suzuki	Todos los modelos excepto: Wagon R+, Swift/Cino, Sierra, Vitara	✓		✓	
Toyota	Todos los modelos excepto: Camry carburado <1989 y Corolla <1994; Land Cruiser <1992, Hilux , Hiace, y 4 Runner <1997.	✓		✓	

Para mezclas con mayor contenido de etanol son pocos los estudios realizados a la fecha y hay verdadera preocupación por posibles problemas de compatibilidad y corrosividad. Los estados productores de maíz en EUA, particularmente Minnesota, buscan promover el uso de etanol en concentración superior a 10%. De hecho, Minnesota es el primer estado que ha promulgado una ley para que las gasolinas contengan 20% de etanol.

Minnesota no tiene problemas de calidad del aire; sin embargo, fue necesario que realizara estudios de compatibilidad de los materiales de los sistemas de combustible de los automóviles.

La Universidad de Minnesota realizó una serie de estudios de laboratorio para observar la compatibilidad de elastómeros, metales, plásticos y bombas utilizados comúnmente en horas, conforme a las prácticas recomendadas de la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE), permitieron observar que, aun cuando se observa decoloración en ciertos materiales, la mayoría de ellos se comportan de igual manera que con las gasolinas E-10 en estimaciones de 20 años de vida útil, (RFA, 2008).

En contraparte, pruebas desarrolladas en Australia para ayudar a definir el contenido recomendable de etanol en la gasolina, apuntan hacia problemas de corrosión en diferentes niveles de severidad en partes de acero y aleaciones livianas del sistema de combustible, al

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

operar con mezclas E-20 en vehículos convencionales, (Orbital, 2004). En EUA, actualmente el CRC está estudiando el comportamiento de las mezclas E-20 en el proyecto denominado AVFL-15 “Estudio de durabilidad E-20” con el propósito de observar el efecto en la durabilidad de los sistemas de control de emisiones, (CRC, 2008).

En resumen, los estudios internacionales de compatibilidad de los materiales utilizados en los sistemas de combustible de los automotores con las mezclas de etanol en baja concentración demuestran en muchos casos que su comportamiento es equiparable al que se observa con las gasolinas oxigenadas con MTBE o sin este.

La propuesta de Pemex para adicionar 6% v/v de etanol anhidro a las gasolinas oxigenadas, se sustenta en una amplia experimentación internacional, mediante la cual se puede inferir que el esquema propuesto puede ser asimilado por la mayoría de los automotores que conforman el parque vehicular.

Se puede prever que, con el tiempo y la amplia difusión de gasolinas oxigenadas con etanol en los países desarrollados, todos los nuevos motores lleguen a ser capaces de utilizarlo sin restricciones.

Más allá de los resultados de centenares de estudios e investigaciones sobre compatibilidad de materiales frente a las mezclas con etanol, la realidad es que millones de vehículos utilizan este combustible en una diversificada muestra de países, con flotas heterogéneas y de edades variadas, los cuales demuestran de manera práctica, que pueden existir algunos problemas, pero que éstos son tolerables o superables sin grandes impactos para los consumidores.

Filtración de la mezcla gasolina-etanol.

En las pruebas realizadas en laboratorio para determinar el impacto que tiene la gasolina E-6 sobre los filtros utilizados en los dispensarios y los automotores, se evidenció primeramente que la mencionada gasolina no tiene efectos notables en la integridad de los componentes y estructura interna de los filtros al permanecer sumergidos en gasolina con 6% de etanol durante 86 días.

Antes de efectuar la revisión interna de los filtros, se realizó una prueba de filtración para comparar los flujos de entrega inicial y final, midiendo en cada condición por 5 ocasiones. La tasa de entrega de combustible promedio se mantuvo prácticamente constante en ambas condiciones, lo cual demostró con antelación a la apertura de los filtros, que no había obstrucción, ruptura o desprendimiento del cartucho filtrante.

En otra etapa de pruebas de laboratorio se trató de reproducir el efecto que tendría el uso de gasolina con etanol y la remoción de los residuos que se acumulan en las paredes de los

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

tanques de almacenamiento y las líneas de suministro sobre los filtros de las estaciones de servicio y de automóviles, al remover los residuos del fondo de los tanques.

La obstrucción de las membranas de los filtros de dispensario se realizó prácticamente con la misma masa retenida, independientemente de la cantidad de residuos adicionados a la gasolina. A mayor concentración de residuos en la gasolina la saturación fue más rápida (**cuadro 5.17**).

Cuadro 5.17 Tasa de entrega de gasolina en filtros inmersos en mezcla E-6

Filtro	Filtro nuevo, lpm	Filtro inmerso durante 2000 horas, lpm	Relación $F_{\text{INMERSO}}/F_{\text{NUEVO}}$
Gonher GG-633 (VW)	1.93	2.00	1.036
Ac Delco GF 633 (GM)	2.42	2.43	1.004
Nissan 16400-F4202(Nissan)	2.52	2.49	0.988
Motorcraft MEFG-6 (Ford)	2.46	2.46	1.000
Mann WK 613/3 (GM)	2.37	2.33	0.983
Gonher GG-161 (Honda)	2.71	2.74	1.011
Interfil FGI-10133 (Ford)	2.41	2.43	1.008
Mann MF-1045 (Chrysler)	2.57	2.53	0.984
Cim-Tek 70015 400-10 (E. S.)	4.77	4.69	0.983
Cim-Tek 70016 400-30 (E. S.)	4.83	4.88	1.010

En el **cuadro 5.18** se puede ver la estimación de masa de residuos característicos del tanque de una estación de servicio que se requieren para saturar el filtro.

Cuadro 5.18 Obstrucción de filtros de estación de servicio con mezcla E-6 sucia

Filtro	Obstrucción de membrana, mg/cm^2	Obstrucción de Filtro, g
Cim-Tek 70015 400-10 (10 micras)	2.3	7
Cim-Tek 70016 400-30 (30 micras)	22.4	67

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Los resultados anteriores se refieren al proceso de saturación que podría darse en el filtro del dispensario, minutos después de que el autotanque descargue el combustible en el depósito de la estación de servicio y se mantengan en suspensión las partículas removidas del fondo, aunque en el caso de la prueba de laboratorio, la saturación se realiza en descarga por gravedad y en la estación de servicio la saturación pudiera requerir mayor cantidad de residuos, debido a la presión de entrega de la bomba.

En relación con el efecto que tiene el paso la gasolina E-6 sucia a través de filtros de 10 y 30 micrómetros en la estación de servicio, sobre los filtros de los vehículos, se determinó el flujo de combustible en membranas de material filtrante extraída de filtros disponibles en el mercado. En el **cuadro 5.19** se observa el comportamiento de las membranas probadas.

Cuadro 5.19 Flujo en membranas de filtros de gasolina de vehículos.

Membrana filtrante	Gasolina limpia, lpm	Gasolina filtrada con 10 micras, lpm	Relación GasolinaF10/ Gasolina limpia	Gasolina filtrada con 30 micras, lpm	Relación GasolinaF30/ Gasolina limpia
Nissan 16400-F4202(Nissan)	1.49	1.51	1.013	1.42	0.953
Motorcraft MEFG-6 (Ford)	1.46	1.42	0.973	1.28	0.877
Mann WK 613/3 (GM)	1.62	1.60	0.988	1.54	0.951
Gonher GG-161 (Honda)	1.58	1.59	1.006	1.44	0.911
Interfil FGI-10133 (Ford)	1.60	1.60	1.000	1.48	0.925

De los resultados descritos se deduce la necesidad de que las estaciones de servicio instalen en los dispensarios los filtros de 10 micrómetros recomendados por el estándar ASTM D 4814, independientemente de la gasolina que se utilice. En este caso se observa que las partículas que no retiene el filtro de 30 micrómetros reducen el flujo en el filtro de gasolina en aproximadamente 8%, con el paso de un volumen de gasolina relativamente bajo.

En estudios realizados con anterioridad en la zona norte, se observó que el uso de filtros de 30 micrómetros es una práctica común en las estaciones de servicio que busca evitar el reemplazo frecuente de los filtros y mantener el flujo de entrega de gasolina. De acuerdo con lo que se reporta de experiencias en otros países, es de esperarse, que el uso de la gasolina E-6 pueda producir una mayor remoción y suspensión de partículas, que es necesario filtrar en la estación de servicio para evitar trasladar el problema a los filtros de los vehículos.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

En resumen, la mezcla con 6% de etanol no produce daños en los materiales de que están contruidos los filtros comúnmente utilizados en las estaciones de servicio y los automotores, de acuerdo con lo observado en las pruebas de inmersión continua.

Sin embargo, en la implantación de los programas para el uso de etanol en las gasolinas será importante considerar los protocolos de limpieza de los tanques de las estaciones de servicio y realizar el cambio frecuente de los filtros de los dispensarios, utilizando los filtros de tamaño de poro de 10 micrómetros, para garantizar la integridad del sistema de combustible de los automotores.

Conclusiones y recomendaciones

La promoción de los bioenergéticos se basa en acciones concretas que buscan dar certidumbre y despejar dudas a los productores y usuarios de los combustibles para el transporte. Ante la falta de experiencia en el uso masivo de mezclas de gasolina con etanol se propuso la ejecución de una Prueba Piloto, como en algunos países que se han iniciado en este tema. Los resultados de este estudio permiten advertir los efectos que tendría la incorporación del etanol combustible en el mercado de las gasolinas y proporcionar elementos técnicos para quienes toman decisiones.

- ❖ Con la implementación de un programa masivo de uso de etanol en las gasolinas, el esquema tradicional de formulación en las refinerías, así como el proceso de certificación de las características del combustible terminado, deberán adecuarse a las nuevas necesidades. Ahora Pemex deberá producir gasolina base en la refinería, la cual, al mezclarse con etanol en la terminal, deberá cumplir con las especificaciones que señala la norma, debiendo cuidar principalmente la volatilidad y composición para garantizar al menos el comportamiento observado en la presente evaluación.
- ❖ Para evitar una mayor emisión de hidrocarburos por evaporación, debido a la tendencia del etanol a aumentar la presión de vapor en la mezcla, en la implementación de los programas subsecuentes, será importante considerar el diseño de la gasolina base para garantizar que la presión de vapor de la gasolina terminada se mantenga al menos en magnitudes similares a las gasolinas actuales. Sin embargo, deberá analizarse el impacto en las operaciones de la refinería y el costo que ello implica.
- ❖ El alcohol utilizado cumplió con cada una de propiedades especificadas por el estándar ASTM, así como con las normas de la Unión Europea y Brasil. En la implementación masiva deberá vigilarse que todos proveedores cumplan con las propiedades que los fabricantes de vehículos consideran críticas para la corrosividad, tales como la acidez, contenido de sulfatos, cloro y agua.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

- ❖ Los resultados de las pruebas de laboratorio para estimar el efecto en las emisiones vehiculares permiten inferir que, al incorporar etanol en la misma concentración de oxígeno que el MTBE, no se prevén cambios importantes en las emisiones que generaría el estrato del parque vehicular compuesto por automotores de bajas emisiones, en condiciones de mantenimiento y afinación adecuadas.
- ❖ Concerniente a las emisiones evaporativas, el uso de etanol no implica un incremento en ellas si se reformula la gasolina base para ajustar la presión de vapor a los niveles actuales.
- ❖ Además, el beneficio principal estriba en la eliminación del MTBE evaporado, que es clasificado por la USEPA como tóxico. La formación potencial de ozono y la reactividad específica de las emisiones se pueden mantener sin cambios significativos, conservando la composición y propiedades de las gasolinas actuales.
- ❖ Respecto a la preocupación generalizada sobre el incremento en la emisión de acetaldehído, en la medida que los automotores conserven niveles de emisión bajos, como los que exhiben la mayoría de los aquí evaluados, el impacto en el inventario de emisiones debería ser marginal.
- ❖ En la misma situación podrá considerarse la emisión de hidrocarburos por evaporación, pero en ese caso le corresponderá a Pemex implementar las modificaciones al esquema actual de formulación de gasolinas para garantizar que la presión de vapor se mantenga al menos en los niveles actuales.
- ❖ Los resultados cualitativos y cuantitativos de la prueba realizada con una flotilla de vehículos en uso continua de la mezcla con etanol mostraron que los vehículos pueden tener un desempeño similar al que se observa con las gasolinas oxigenadas con MTBE.
- ❖ La prueba permitió inferir que los vehículos que utilizarían la mezcla en la Prueba Piloto en la TAR Cadereyta no deberían presentar problema alguno en su comportamiento, al garantizar un programa adecuado de preparación de las instalaciones desde la refinería hasta las estaciones de servicio, así como el control en la preparación y manejo de la mezcla.
- ❖ Sin embargo, la Prueba Piloto, no es concluyente sobre el comportamiento que podrían tener a largo plazo todas las tecnologías que conforman el parque vehicular de las zonas metropolitanas que utilizan gasolinas oxigenadas, ya que podría haber algunos estratos que sean sensibles al uso de alcohol en baja concentración.
- ❖ La compatibilidad de los materiales utilizados en los sistemas de combustible de los automotores con las mezclas en baja concentración, demuestran en muchos casos que

su comportamiento es equiparable al que se observa con las gasolinas oxigenadas con MTBE o sin este.

Referencias

1. The Ethanol Fact Book. A compilation of Information About Fuel Ethanol. Clean Fuels Development Coalition, 2007
2. Automotive Fuels Reference Book. Owen, K., Coley, T. Chapter 11 Oxygenated Blend Components for Gasoline. Second Edition 1995. Society of Automotive Engineers, Inc.
3. Ethanol from Brazil and the USA. Andrews, Steve. Energy Bulletin, ASPO-USA, October 3, 2006.
4. Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85. Lisa A. Graham, Sheri L. Belisle, Cara-Lynn Baas. Atmospheric Environment 42 (2008) 4498-4516, Elsevier.
5. Determinación de la Infraestructura y la Logística de Canales de Distribución del Etanol y el Gasohol en El Salvador y Guatemala. CEPAL, Marzo, 2007.
6. Programa Nacional de Oxigenación de las Gasolinas con Etanol Anhidro. Efecto del Etanol sobre las Propiedades Físico Químicas de las Gasolinas Colombianas y Desempeño en Motores y Vehículos. ECOPETROL, Diciembre, 2005.
7. Evaluación de mezclas gasolina-etanol en vehículos automotores. Informe Final. Proyecto P.00626. Diciembre, 1999. Instituto Mexicano del Petróleo.
8. Schifter, I. et al. Environmental Implications on the Oxygenation of Gasoline with Ethanol in the Metropolitan Area of Mexico City. Environmental Science & Technology. Volume 35 No. 10, 2001. 1893-1901.
9. Modelo Predictivo para la Formulación y Certificación de Gasolinas. Proyecto F.00533, Informe Final, Febrero, 2003. Instituto Mexicano del Petróleo.
10. Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos. Diario Oficial de la Federación, 1 de Febrero de 2008. México, D.F. México. 75-82

11. Programa de Introducción de Bioenergéticos. Secretaría de Energía. México, 2008.
12. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial de la Federación, 30 de enero de 2006, México, D.F. México. 64-82
13. Potential Health Risks of Ethanol in Gasoline, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency, December 1999.
14. NOM-042-SEMARNAT-2003. Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales o no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos Diario Oficial de la Federación, 7 de septiembre de 2005, México, D. F. México 64-75
15. Zuk, et.al. Tercer almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en nueve ciudades mexicanas, , Instituto Nacional de Ecología, ISBN: 968-817-840-3, México, 2007.
16. Cambios a la infraestructura y operaciones de Pemex-Refinación para formular gasolinas con etanol. Mayo 14, 2007. Presentación de la Subdirección de Planeación.
17. White Paper on Internationally Compatible Biofuels Standards, Tripartite Task Force Brazil, European Union & United States of America, December 31, 2007
18. ASTM D 4806-08. Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. ASTM International (2008). Philadelphia, PA. U.S.A.
19. Worldwide Fuel Charter. Ethanol Guidelines. Proposed First Edition. ACEA, Alliance, EMA, JAMA. July 2008.
20. Fuel Ethanol: Industry Guidelines, Specifications, and Procedures. Renewable Fuels Association. RFA Publication # 960501, October 2005
21. Code of Federal Regulations, Title 40, Part 86, Control of emissions from new and inuse highway vehicles and engines. Subpart N. EUA, 2006.
22. Durbin, T. et.al. Effects of Fuel Ethanol Content and Volatility on Regulated and Unregulated Exhaust Emissions for the Latest Technology Gasoline Vehicles. Environmental Science & Technology. Volume 41 No. 11, 2007. 4059-4064

23. Effects of Ethanol and Volatility Parameters on Exhaust Emissions CRC Project No. E67, University of California Riverside, January 30, 2007

24. Paul Degobert Automobiles and Pollution. Society of Automotive Engineers, Inc. ISBN 1-56091-563-3, USA, 1995.

25 Low et al. A Method for Evaluating the Atmospheric Ozone Impact of Actual Vehicle Emissions Paper 900710, International Congress and Exposition, Detroit Michigan, February 26- March 2, 1990.

26. Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and updated ozone reactivity scales. Final Report to the California Air Resources Board. Contract No. 03-318 Carter, W.P.L., Center for Environmental Research and Technology, University of California Riverside, California 92521. August 31, 2007.

27. Mobile-Source Air Toxics: A Critical Review of the Literature on Exposure and Health Effects, Air Toxics Review Panel, Special Report 16, Health Effects Institute, EUA, January 9, 2008.

28. National Scale Modeling of Air Toxics for the Final Mobile Source Air Toxics Rule. Environmental Protection Agency, USA. Document: EPA 454/R-07-002, February, 2007.

29. Guidelines for blending and handling motor gasoline containing up to 10% v/v ethanol. Prepared for the CONCAWE Fuels Quality and Emissions Management Group. Report no. 3/08, CONCAWE, Brussels, April, 2008.

30. Martini, et al. Effects of Gasoline Vapour Pressure and Ethanol Content on Evaporative Emissions from Modern Cars. Institute for Environment and Sustainability, EUCAR/JRC/CONCAWE, Italy, 2007.

31. Tanaka et al. Effects of Ethanol and ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions. SAE Paper 2006-01-3382, Toronto, Canada. October, 2006.

32. Optimal Ethanol Blend-Level Investigation. Final Report. Energy & Environmental Research Center, University of North Dakota, December 2007.

33. Evaluating the Health Impacts of Ethanol Blend Petrol, Final Report, Orbital Engine Company, Australia, June 2008.

34. A Literature Review Based Assessment on the Impacts of a 20% Ethanol Gasoline Fuel Blend on the Australian Vehicle Fleet. Orbital Engine Company, Australia, November 2002.

35. Market Barriers to the Uptake of Biofuels Study A Testing Based Assessment to Determine Impacts of a 20% Ethanol Gasoline Fuel Blend on the Australian Passenger Vehicle Fleet, Orbital Engine Company, Australia, March, 2003.

36. Market Barriers to the Uptake of Biofuels Study Testing Gasoline Containing 20% Ethanol (E20), Final Report 2b, Orbital Engine Company, Australia, May 2004.

37. Song et.al. Comparative effects of MTBE and ethanol additions into gasoline on exhaust emissions. Atmospheric Environment 40 (2006) 1957-1970, Elsevier.

38. Ethanol fueled motor vehicle emissions: A literature review. Department of Civil and Environmental Engineering, Carleton University, USA, May 2003.

39. Schauer et al. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. Environmental Science & Technology. Volume 36 No. 6, 2002. 1169-1180.

40. Legreid et al. Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions. Environmental Science & Technology. Volume

41. Kirchstetter et al. Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 2. Volatile Organic Compound Speciation and Reactivity. Environmental Science & Technology. Volume 33 No. 2, 1999. 329-336.

42. Fuel Permeation from Automotive Systems, Final Report. CRC Project No. E-65. California Air Resources Board, Coordinating Research Council. Automotive Testing Laboratories, Inc., Mesa, Arizona, September 2004

43. Fuel Permeation from Automotive Systems: E0, E6, E10, E20 and E85 Final Report E65-3 California Air Resources Board, Coordinating Research Council. Automotive Testing Laboratories, Inc., Mesa, Arizona, December 2006.

44. Understanding Biofuels Standards. American Petroleum Institute WEB Site: http://www.api.org/Standards/faq/upload/BIOFUELS_STANDARDS_WEB_VERSION. swf February 2009

45. Storing and Handling Ethanol and Gasoline-Ethanol Blends at Distribution Terminals and Service Stations. American Petroleum Institute. API Recommended Practice 1626, First Edition, April 1985

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

46. ASTM D 4814-07b Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. International (2007). Philadelphia, PA. U.S.A.

47. Worldwide Fuel Charter. Fourth Edition. ACEA, Alliance, EMA, JAMA. September 2006.

48. Ethanol and Flex Fuel Vehicles. Joseph, H. 2006

49. Evaluación del comportamiento de la mezcla gasolina-etanol como combustible en automotores. Informe Final. F.00785. Instituto Mexicano del Petróleo, Diciembre 2000.

50. Clean Fuels: Paving the Way for America's Future. Clean Fuels Development Coalition, 1996.

51. Changes in Gasoline III –Year 2000 Supplemental Update. The Auto Technician's Quality Gasoline Guide, Renewable Fuels Association.

52. CRC Pilot Program to Investigate the Effect on Driveability of Intake Valve Deposits and Variations in Fuel Volatility. CRC Report No. 579. Appendix E. CRC Cold Start and Warmup Driveability Procedure, June 1993.

53. Capability of vehicles to satisfactorily operate on Ethanol Blend petrol. Federal Chamber of Automotive Industries, Australia, June 2006.

54. E20: The Feasibility of 20 Percent Ethanol Blends by Volume as a Motor Fuel. Results of Materials Compatibility and Drivability Testing. Minnesota State University Mankato, State of Minnesota and the Renewable Fuels Association, March 2008.

55. Demonstration and Driveability Project to Determine the Feasibility of Using E20 as a Motor Fuel. David Kittelson, Andy Tan, and Darrick Zarling University of Minnesota, Department of Mechanical Engineering, Beth Evans, Evans Research Consultants Carlton H. Jewitt, Consultant, Renewable Fuels Association, November 2008.

56. The Effects of E20 on Elastomers Used in Automotive Fuel System Components. Bruce Jones, Gary Mead, Paul Steevens, Chris Connors. Minnesota Center for Automotive Research at Minnesota State University, Mankato, 2008.

57. The Effects of E20 on Plastic Automotive Fuel System Components. Bruce Jones, Gary Mead and Paul Steevens. Minnesota Center for Automotive Research at Minnesota State University, Mankato, 2008.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

58. Evaluation & Function of Fuel Dispensing Filtration for Gasoline & Ethanol Blended Motor Fuels. Brent L. Birch, Champion Laboratories, Inc. SAE Technical Paper Series 2007-01-1426.

59. Fuel Filter Test Methods--SAE J905 SAE Recommended Practice, 1993 SAE Handbook, Volume 3 Engines, Fuels, Lubricants, Emissions & Noise, 24.312-24.325

60. Pickett J. Sustainable biofuels: prospects and challenges. Policy 2008:1–90

2.4. Evaluación de etanol al 10% en gasolina. Propiedades y desempeño en vehículos

Resumen ejecutivo

La Secretaría de Energía y la CRE encargaron al Instituto Mexicano del Petróleo proponer y llevar a cabo un protocolo experimental para evaluar el impacto en las emisiones de los vehículos automotores al consumir gasolina E10, efectuando pruebas estandarizadas en sus laboratorios de medición de emisiones de la ZMVM.

El estudio consistió en el desarrollo de ensayos en laboratorio para evaluar el comportamiento de las emisiones de escape y evaporativas en una flotilla compuesta por doce automóviles en circulación que utilizaron comparativamente gasolina Regular de la ZMVM y gasolina Regular de importación con 10% volumen de etanol.

Las principales propiedades de ambas gasolinas estuvieron en magnitudes similares, salvo el contenido de oxígeno, así como en los rangos que habitualmente se encuentran las gasolinas que se comercializan en el Valle de México y Guadalajara.

En las pruebas de laboratorio se observó que las emisiones de los automotores no describieron una tendencia definida de comportamiento favorable hacia una u otra gasolina, mientras que las diferencias que llegaron a observarse no fueron de la misma magnitud para todos los vehículos. Por lo tanto, las diferencias para los promedios de las emisiones de escape de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno entre ambas gasolinas, no fueron estadísticamente significativas.

Respecto al comportamiento de las emisiones evaporativas, se observó que los vehículos presentaron factores de emisión por debajo del estándar de la Norma oficial mexicana, establecida para vehículos nuevos, con cualquiera de las gasolinas probadas, en tanto que los resultados mostraron una variabilidad importante entre pruebas con el mismo combustible, lo cual se infiere que es inherente al procedimiento de prueba.

Los bajos niveles de emisión de los vehículos y la condición de saturación y purga del sistema de cada vehículo, pudiendo diferir entre una marca y otra, de tal forma que no se tuvo evidencia que indicara diferencias significativas entre las emisiones evaporativas con ambas gasolinas.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Lo anterior puede ser consecuencia de la similitud en la presión de vapor de las gasolinas utilizadas. Los factores de emisión por evaporación entre los eventos de medición, separados por un mes de contacto continuo con la gasolina E10, no mostraron una tendencia definida entre los distintos vehículos probados. Cuatro vehículos registraron un aumento en las emisiones, tres fueron a la baja y otros cuatro se mantuvieron comparativamente semejantes a las emitidas con la gasolina de la ZMVM.

Por lo tanto, los resultados no aportaron evidencia para establecer si el fenómeno de evaporación por permeabilidad es evidente y significativo, en comparación con las emisiones evaporativas inherentes a los otros mecanismos de evaporación, para las tecnologías disponibles en el país. En el análisis de las emisiones de compuestos carbonílicos, aldehídos y cetonas, se cuantificaron los compuestos que comúnmente se encuentran presentes en las emisiones de escape de los automotores. Sobresalieron por su concentración el formaldehído, el acetaldehído y la acetona.

Los factores de emisión promedio para cada compuesto se encontraron por debajo de un miligramo por kilómetro. Al consumir la gasolina Regular E10 los vehículos mostraron tendencia a aumentar la emisión de acetaldehído (185% en promedio), y en menor grado el formaldehído (10%). Los cambios observados en el acetaldehído son estadísticamente significativos.

Si bien es cierto que el incremento porcentual es considerable, resultará necesario evaluar el impacto que genera en el inventario de emisiones a la atmósfera, debido a que los carbonilos son los compuestos con la menor contribución en el total de compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por las fuentes móviles, en comparación con los aromáticos.

En lo que concierne a la cuantificación de los compuestos tóxicos que emiten las fuentes móviles, sobresalieron por su concentración el benceno, tolueno y xilenos, seguidos en menor proporción por el etil benceno, 1,3 butadieno, acetaldehído y formaldehído. Los factores de emisión de los compuestos tóxicos, expresados en masa por kilómetro recorrido, muestra que las diferencias en promedio no fueron estadísticamente significativas entre ambas gasolinas. En las emisiones evaporativas es importante resaltar la concentración de compuestos aromáticos como el tolueno, el benceno y los xilenos, presentes en ambos combustibles.

Se realizó la determinación de etanol emitido por el escape pero las concentraciones en la mayoría de los casos estuvieron por debajo del límite de detección del equipo

Las diferencias que pudieran esperarse en las emisiones vehiculares por el uso de gasolinas con las características probadas subyacen ante los beneficios que aportan las tecnologías avanzadas de control de emisiones que operan de manera satisfactoria en un estrato de vehículos, así como en aquellos automotores cuyo funcionamiento inestable y deficiente genera

emisiones elevadas. El combustible por sí solo no aminora ni corrige los efectos negativos que causa un motor operando de forma ineficiente.

Antecedentes

Las especificaciones de las gasolinas han evolucionado para atender los avances tecnológicos de los automotores, que a su vez han derivado de la aplicación de normas que demandan una menor emisión de contaminantes y un mayor rendimiento de combustible. Asimismo, por medio del control de ciertas propiedades en las gasolinas se procura aminorar los impactos que origina su consumo en regiones con problemas severos de contaminación atmosférica.

Para atender los problemas locales de deterioro en la calidad del aire algunas especificaciones han sido restrictivas en la composición y volatilidad, generando con ello cambios importantes en la manera de formular las gasolinas comerciales, debido a que se ha limitado la capacidad de las refinerías para aprovechar al máximo los componentes típicos de alto octano de sus procesos.

Primeramente se prohibieron los compuestos organometálicos utilizados para incrementar el número de octano, posteriormente se restringió el contenido de aromáticos y olefinas, debido a la necesidad de reducir la toxicidad de las emisiones y la emisión de precursores de la formación de ozono. Así también se limitó la volatilidad de las gasolinas durante el verano y con ello el uso de butanos, (Stikkers, 2002; RFA, 2009).

El número de octano del etanol puro es mayor que el de la gasolina, por ello se considera un combustible capaz de mejorar el desempeño de las máquinas de tipo Otto, ya que el riesgo de las detonaciones se disminuye (Paul, 1979).

En consecuencia, la incorporación de éteres y alcoholes para la formulación de las gasolinas obedece actualmente a la necesidad de cubrir el déficit de componentes de alto octano, indispensables para cumplir con los niveles que demanda el diseño y las especificaciones de los automotores, prueba de ello es que ha dejado de ser obligatoria la oxigenación de las gasolinas en varias normas y se autoriza o regula su uso para cumplir con políticas energéticas, (McCormick, 2015).

Por lo tanto, el uso de algún compuesto oxigenado en la gasolina ya no responde en la actualidad a los requerimientos ambientales de oxigenarlas para reducir las emisiones de monóxido de carbono en regiones con esa problemática, dado que las tecnologías de combustión y control de emisiones de los automotores han evolucionado para mitigar y controlar dicho contaminante.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Para los productores de gasolinas, el uso de compuestos oxigenados como mejoradores de octano es más atractivo conforme se emplean en mayor concentración, pero suelen limitarse a niveles que no demeritan el desempeño de los automotores y son seguros para sus componentes, así como para los equipos y sistemas de la cadena de producción y suministro, (Moriarty, 2016).

Para los vehículos convencionales las normas de gasolinas en el mundo permiten por lo general una concentración de alcoholes o éteres no mayor al equivalente de 3.7% peso de oxígeno, con excepción del metanol. Las concentraciones comúnmente utilizadas son del orden de 5 a 15% volumen de MTBE (~1.0 a 2.7% peso de oxígeno), así como de 6 a 10% volumen de etanol (~ 2 a 3.7% peso de oxígeno), aunque actualmente en Estados Unidos de América se ha extendido hasta 15% volumen de etanol para los vehículos posteriores al año-modelo 2001, (IEA, 2011; RFA, 2016).

Se puede emplear el etanol puro o mezclado con gasolina. El poder calorífico neto (LHV) del etanol requiere de una alteración en el sistema que controla la inyección a fin de aumentar el flujo de combustible. Por lo tanto se dice que solo un cierto porcentaje de etanol puede ser empleado en vehículos convencionales capaces de detectar la concentración de etanol en el tanque y optimar automáticamente tanto la inyección como la ignición (Cordeiro et al., 2012; Delgado, 2007; Bastian-Pinto et al., 2010).

La mayoría de los productores de vehículos del mundo consideran que la mezcla con 10% volumen de etanol (E10) es aceptable y compatible con los sistemas de alimentación de combustible de los vehículos convencionales, además de que no se requieren ajustes a los parámetros de operación del motor, pero se reitera la necesidad de cumplir con estándares de calidad que minimicen los riesgos de afectación a los motores, (WWFC, 2013).

El American Petroleum Institute (2010) estudió 71 gasolinas base a las cuales se añadió concentraciones de etanol de 0,10,12.5,15,20 y 30% volumen , encontrando lo siguiente: la presión de vapor se elevó con la adición de etanol, el incremento fue mayor para E10. El aumento es más pronunciado cuando la gasolina base disminuye el valor de PVR que ya no tiene impacto en gasolinas con PVR entre 9.5 y 10.5 psig.

En todos los niveles de etanol , se disminuyen las temperaturas de ebullición. Para temperatura de 200° F (93.3°C), el % de combustible evaporado generalmente se incrementa en proporción a la cantidad de etanol añadido a la gasolina base. La relación vapor/líquido deprime la temperatura de la relación para E10. La adición de mayores concentraciones de etanol generalmente no modifica la relación. En lo que respecta al número de octano, aumenta con el incremento de etanol, dicho aumento es menor para una gasolina Regular y relativamente constante en concentraciones entre 0 y 20% volumen.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

La mayoría de los países que han iniciado el uso de etanol como componente de las gasolinas se han inclinado por aquellas concentraciones que han sido probadas regularmente y no reportan problemas para el parque vehicular convencional al utilizarse masivamente, como es el caso de las mezclas E6 y E10, (IEA, 2017).

La influencia de las mezclas gasolina-etanol sobre el comportamiento de la combustión y las emisiones ha sido muy investigada, la bibliografía en general apunta a una reducción de las emisiones de escape comparado con otros aditivos añadidos a la gasolina (He et al., 2003; Tavares et al., 2003; Koç et al., 2009; Schifter et al., 2011a), a las que se suma un efecto positivo en la eficiencia térmica en un motor mono cilíndrico (Schifter et al., 2011b) y en dinamómetro de chasis (Eyidogan et al., 2010; Irimescu, 2011).

Karavalakis et al. (2012) investigaron el comportamiento de mezclas con etanol (E-10, E-20, E-50, E-85) empleando vehículos año modelo 1984-2007 con el protocolo FTP-75 y encontraron en la mayoría de los casos que los hidrocarburos totales y el CO disminuían con la adición de etanol particularmente para los modelos más antiguos. De acuerdo con los autores, los resultados de los NOx no mostraban un patrón claro ya que en algunos vehículos viejos se incrementaban con el uso del etanol.

Adicionalmente notaron que la mayor emisión de carbonilos totales y compuestos tóxicos se llevaba a cabo durante la fase de arranque en frío. Suarez-Bertoa et al. (2015) emplearon vehículos a los que se añadió una mezcla de etanol hidratado o anhidro y gasolina.

Los resultados que emplearon el ciclo de manejo europeo no mostraron diferencias entre ambos tipos de alcohol. El uso de E-75 y E-85 produjo reducción de NOx, CO, carbonilos y etanol, pero produjo un incremento notable en acetaldehído que incrementó el potencial a la formación de ozono. Según los autores, las emisiones del arranque en frío representaron el 80% de las emisiones no reguladas.

Los experimentos y cálculos teóricos realizados por Doğan et al. (2017) con E-0, E-10, E-20 y E-30 mostraron reducción de las emisiones de CO, CO₂ and NOx sin pérdida significativa en la potencia, empleando un motor de encendido por chispa de cuatro cilindros. Sin embargo la reducción de la temperatura dentro del cilindro incrementó la emisión de hidrocarburos.

Truyen, P. y colaboradores(Truyen, 2012) estudiaron la influencia de sobre el desempeño y emisiones de vehículos de pasajeros medidos en un dinamómetro los cuales se comparan con una gasolina de 92 octanos sin oxigenante. Las emisiones de HC y CO de las mezclas fueron menores que en RON92 y cuanto más era el contenido de alcohol, menor las emisiones de los dos contaminantes. La disminución se atribuye a la mejora en el proceso de combustión como

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

resultado del contenido de oxígeno. El valor de NO_x se incrementa y el mayor valor se encuentra en E15 (43.7%, 52.7% y 113.3% para E10, E15, E20, respectivamente. El consumo de combustible en el ciclo empleado disminuye 1.8%, 3.8% y 5.1% para E10, E15, E20, respectivamente.

En el IMP se ha evaluado en diferentes épocas y con distintas tecnologías el comportamiento de varios éteres y alcoholes como componentes de las gasolinas, y todos ellos presentan ventajas y desventajas técnicas en las propiedades finales de las gasolinas, así como para su manejo en los sistemas de producción y distribución, aunque también conllevan efectos ambientales positivos y negativos al utilizarse en los automóviles en circulación (Garfías/Díaz, 2003).

Por otra parte, la experimentación con combustibles y vehículos en México, así como de otros países, ha demostrado que la influencia en el comportamiento de las emisiones vehiculares y su reactividad fotoquímica recae más sobre la volatilidad y composición de la gasolina que por el tipo de compuesto oxigenado, (Schifter et al., 2011; CRC, 2014).

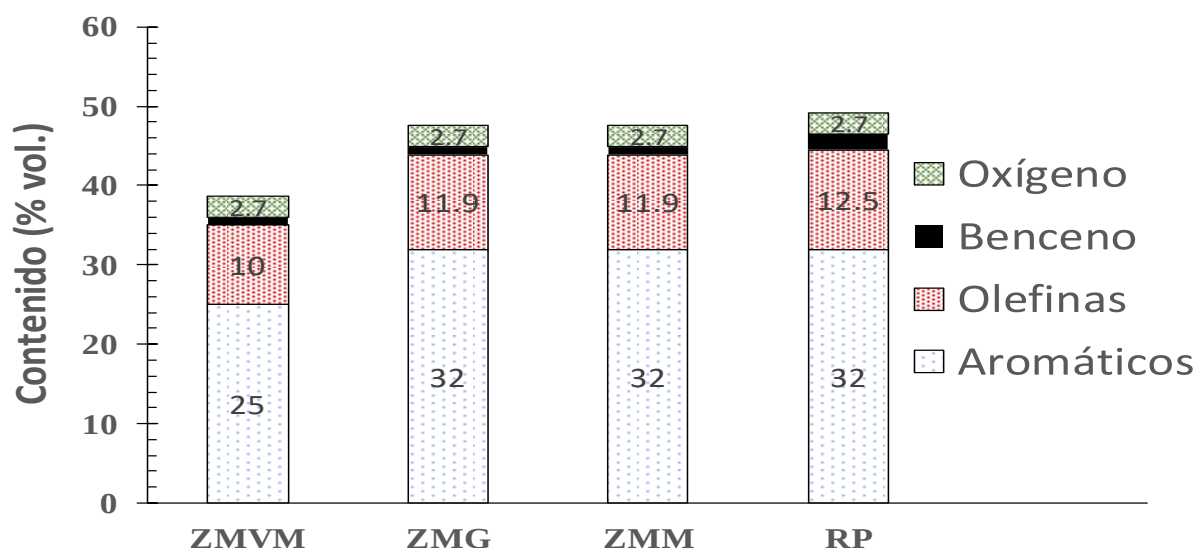
Entre 2008 y 2009 Pemex contrató al IMP para realizar una serie de estudios experimentales mediante la ejecución de pruebas controladas de laboratorio en las instalaciones de la Ciudad de México. Las pruebas se enfocaron concretamente a la evaluación comparativa del comportamiento de las emisiones en una flotilla compuesta por 26 vehículos.

Los resultados cualitativos y cuantitativos mostraron que el desempeño y las emisiones de escape que se regulan en los vehículos fueron prácticamente de la misma magnitud a las que se observan para las gasolinas que contienen MTBE, con excepción de los compuestos carbonílicos (aldehídos) que se emiten por el escape. De igual forma, cuando la presión de vapor se mantiene en magnitudes similares y dentro de la norma, las emisiones evaporativas no muestran diferencias significativas (IMP, 2009).

Con base en las evidencias generadas en México, la norma NOM-016-CRE-2016 que especifica la calidad de los petrolíferos, publicada el 26 de agosto de 2016, autorizó el uso de gasolina con 6% de etanol en el resto del país, pero prohibió el uso de etanol en las tres zonas críticas.

En la figura siguiente se muestra algunas características de las gasolinas comercializadas en el país para las tres zonas metropolitanas y la referente al resto del país. (DOF, 2016, 2017).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales



La Secretaría de Energía y la Comisión Reguladora de Energía encargaron al Instituto Mexicano del Petróleo ejecutar un protocolo experimental para evaluar el impacto en las emisiones de los vehículos automotores al consumir gasolinas con 10% de etanol, comparándolas con aquellas generadas por la gasolina Regular comercializada en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), mediante pruebas estandarizadas y aprovechando la infraestructura disponible en los laboratorios de la Ciudad de México.

Objetivo

Comparar el comportamiento de las emisiones de una flotilla de automóviles al consumir gasolina tipo Regular con 10% de etanol respecto de la gasolina Regular comercial que contiene MTBE y habitualmente se utiliza en la Zona Metropolitana del Valle de México.

Alcances

Se compara el comportamiento de las emisiones en 12 automóviles que utilizaron secuencialmente una gasolina Regular comercial y una gasolina Regular E10 con características propias de la ZMVM, mediante pruebas controladas de laboratorio, denominadas Federal Test FTP-75 Urban Dynamometer Driving Schedule).

Se determina las emisiones de escape sujetas a regulación, las evaporativas en reposo, así como las especies de compuestos orgánicos (hidrocarburos y carbonilos) que componen las emisiones y contribuyen a la formación de ozono o se identifican como tóxicos para el ser humano. Se evaluó el comportamiento de las emisiones evaporativas cuando el sistema de

alimentación de combustible del automóvil está en contacto continuo con una gasolina E10 durante 4 semanas.

Desarrollo y resultados

Si bien las emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx) son inherentes a cualquier combustible que se utilice en un motor de combustión interna de gasolina, la cantidad y composición que se emita de esos y otros contaminantes pueden variar significativamente entre tecnologías, el mantenimiento que se le dé a los mismo, así como entre un combustible y otro.

Desde los primeros estudios prevalece la inquietud de investigadores y autoridades ambientales por conocer anticipadamente los impactos que pudiera generar en una determinada región el consumo masivo de gasolinas modificadas en su fórmula, sus propiedades y la composición, (Burns, et al, 1991; CRC, 2008).

Por otra parte, conforme se tiene un mayor entendimiento científico del impacto de las emisiones vehiculares en la formación de contaminantes secundarios como el ozono, el análisis detallado de las especies emitidas cobra importancia, debido a que diferentes compuestos pueden tener distintos efectos en la salud humana, así como diferente propensión a la formación de ozono (Graham, 2005).

Respecto a los compuestos volátiles, la atención se ha centrado en el grupo de compuestos tóxicos emitidos al aire por las fuentes móviles a gasolina, por su conocida o presunta peligrosidad (HEI, 2007; Shiohara et al, 2005). Entre los compuestos tóxicos, el formaldehído y el acetaldehído son de particular interés en la perspectiva del uso masivo de éteres y alcoholes mezclados con las gasolinas, debido a que se ve favorecida su formación en el proceso de combustión (Garfias/Díaz, 2003).

También cobran importancia todos los compuestos orgánicos emitidos por el escape o por evaporación, debido a que en diferente grado contribuyen a la formación de ozono. Por otra parte, el bióxido de carbono (CO₂) que emiten los vehículos no afecta directamente la salud humana o la contaminación local, pero contribuye en los efectos de cambio climático global.

El protocolo de pruebas de laboratorio desarrollado con 12 vehículos tuvo el propósito de estimar el efecto inmediato que generaría el uso de gasolina con 10% de etanol (E10) sobre las emisiones de escape y evaporativas sujetas a regulación, así como en las emisiones de compuestos tóxicos y precursores de la formación de ozono troposférico.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Se realizó la comparación entre una gasolina con características típicas de la gasolina Regular que se vende en la ZMVM y una gasolina base Regular de importación mezclada en el laboratorio con 10% volumen de etanol.

Vehículos utilizados

Con base en los estadísticos nacionales de ventas de automóviles de los últimos 16 años, se realizó una propuesta de vehículos factibles de utilizarse en los ensayos de medición de emisiones en laboratorio. Resaltan por su volumen de ventas alrededor de 42 vehículos representativos de las distintas marcas, y año-modelo entre 2000 y 2015.

Por otra parte, la tecnología de control de emisiones también tiene un papel importante en la definición de la flotilla de pruebas en virtud de que los cambios en la normatividad suelen ser significativos a partir de ciertos años, como se observa en el Cuadro 1 que define los distintos estratos tecnológicos de control de emisiones que circulan en México.

Las normas de emisiones para los automotores no especifican la tecnología que debe utilizarse para cumplir con los máximos permisibles, sin embargo se ha observado a lo largo de los años que los distintos fabricantes de automotores convergen en tecnologías de control de emisiones similares y por ello es factible hablar de estratos tecnológicos para ciertos períodos.

Cuadro 1. Evolución de normas de máximos permisibles de emisiones para vehículos nuevos a gasolina

Año-Modelo	Automóviles				Comerciales y utilitarios < 3857 kg			
	CO, g/km	HC, g/km	NOx, g/km	HC evaporativas, g/Pba	CO, g/km	HC, g/km	NOx, g/km	HC evaporativas, g/Pba
1989	22.0	2.0	2.3					
1990	18.0	1.8	2.0		22.0	2.0	2.3	
1991-92	7.0	0.70	1.40					
1992-93					22.0	2.0	2.3	
1993	2.11	0.25	0.62					
1994					8.75	0.63	1.44	
1995				2.0				2.0
2001	2.11	0.156 *	0.25	2.0	3.11	0.24*	0.68	2.0
2007	2.11	0.099*	0.249	2.0	2.74	0.121*	0.249	2.0
Año 1 gasolina UBA	2.11	0.047*	0.068	2.0	2.11	0.087*	0.124	2.0

Fuente: Diario Oficial de la Federación, 7 de septiembre de 2005, NOM-042-SEMARNAT-2003, (DOF, 2005)

Diario Oficial de la Federación, 6 de septiembre de 1999, NOM-042-ECOL-1999

Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre de 1993, NOM-CCAT-004-ECOL/1993

Diario Oficial de la Federación, 19 de octubre de 1988, NTE-CCAT-004/88

* Reportados como hidrocarburos totales excepto metano (NMHC)

Antes de 1991, los automóviles carecían de sistemas de control de emisiones de escape y, de acuerdo con lo que reporta la autoridad ambiental de la Ciudad de México en el inventario de emisiones de 2014, esos automotores constituyen aproximadamente el 8% del parque

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

vehicular. Entre 1993 y el año 2000 se incorporaron los primeros sistemas robustos de control de emisiones de escape en México (convertidores catalíticos de tres vías) y se estima que representan actualmente alrededor del 17% de los vehículos en circulación. Los automóviles con tecnología similar al estándar de emisiones Tier 1 de EUA, vendidos en México entre 2001 y 2006, forman aproximadamente el 26% de la población vehicular.

Los automóviles 2007 y posteriores representan el 49% de los vehículos en circulación. Es importante notar que en el caso de los vehículos comerciales y utilitarios, la tecnología que aporta el cambio significativo en la reducción de emisiones inició en el año 2001 (SEDEMA, 2014). Las limitaciones de tiempo y recursos hacen inviable plantear estudios con un número considerable de vehículos que incluyan los distintos estratos tecnológicos y las estadísticas de ventas.

En este estudio en particular y teniendo en cuenta la experiencia de la Institución sobre estudios previos, así como de otras investigaciones en instituciones y laboratorios internacionales, se propuso una flotilla de 12 vehículos, particularmente concentrados entre 2001 y 2015, que podrían representar al 75% de los estratos tecnológicos que circulan en el Valle de México y otras ciudades del país.

Los vehículos anteriores al 2001 son aproximadamente una cuarta parte del parque vehicular pero, de acuerdo con las estimaciones del inventario de emisiones de 2012 para la ZMVM, aportan el 45% de los compuestos orgánicos volátiles (COV), como resultado del deterioro en sus sistemas de control de emisiones de escape y evaporativas (SEDEMA, 2012).

Su evaluación podría haber sido importante para el estudio, sin embargo, no se consideraron como parte de la flotilla de pruebas, debido particularmente a que, en experiencia de la Institución, los problemas de inestabilidad en su operación y variabilidad en las emisiones, inherentes a su condición de mantenimiento y deterioro mecánico, no permiten hacer una evaluación confiable del efecto específico de los combustibles. La CRE se comprometió a facilitar los vehículos requeridos para el estudio mediante el sistema de arrendamiento, teniendo en cuenta un listado generado por el IMP con los vehículos que son estadísticamente representativos.

Sin embargo, la composición final de la flotilla estuvo condicionada a la disponibilidad de las marcas y modelos que regularmente se encuentran en las arrendadoras, automóviles que pudieran facilitar las Instituciones participantes y los particulares interesados. Los automóviles candidatos llevados al laboratorio fueron sujetos de una inspección mecánica inicial y la medición de las emisiones de escape mediante pruebas Hot-505 en el dinamómetro, mediante las cuales se verificaron los niveles y estabilidad de sus emisiones.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Las mediciones se compararon con los límites establecidos por la Norma para vehículos nuevos (Cuadro 1), de acuerdo con la aplicación y año-modelo de la unidad. La USEPA propone que los vehículos utilizados en pruebas de evaluación de combustibles, aditivos y dispositivos mejoradores de desempeño no deben tener emisiones mayores a 2.1 veces los límites que señala la norma, como resultado de un deterioro normal y no un problema de funcionamiento inapropiado (RTI, 2003).

Asimismo, otros investigadores proponen que los vehículos se consideran con emisiones normales cuando no rebasan el doble del estándar de hidrocarburos que exige la norma para vehículos nuevos (Mayotte, 1994).

En cuanto a los factores de emisión de los automotores utilizados en la prueba, prácticamente todos presentaron emisiones que cumplen con ambos criterios. Se realizó también la inspección visual del circuito de combustible, desde el tanque hasta el motor. Finalmente se verificó el funcionamiento del sistema de recuperación de vapores mediante una prueba de evaporación de reposo caliente (Hot Soak) en la caseta SHED.

Los vehículos con altas emisiones de escape o evaporativas, así como con problemas de repetitividad fueron rechazados. Por lo tanto, la flotilla quedó formada por los vehículos descritos en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Vehículos utilizados en las pruebas

Año modelo	Marca	Submarca	Desplazamiento [litros]	Cilindros	Sistema de combustible	Transmisión	Odómetro [km]
2015	Chevrolet	Aveo	1.6	4	MPFI	Estándar 5	54,669
2015	Chevrolet	Cruze	1.8	4	MPFI	Automática	39,155
2011	VW	Jetta	2.0	4	MPFI	Estándar 5	77,669
2014	Nissan	Sentra	1.8	4	MPFI	Estándar 5	33,988
2015	Nissan	Tiida	1.8	4	MPFI	Automática	27,689
2015	VW	Vento	1.6	4	MPFI	Automática	16,946
2007	Chevrolet	Chevy C2	1.6	4	SFI	Estándar 5	83,643
2005	Toyota	Matrix	1.8	4	MPFI	Estándar 5	201,603
2010	Dodge	Pick up RAM	3.7	6	MPFI	Estándar 5	104,813
2006	Ford	Pick up	4.2	6	MPFI	Estándar 5	39,466
2006	Chrysler	Town&Country	3.8	6	MPFI	Automática	108,576
2006	Nissan	Platina	1.6	4	MPFI	Estándar 5	81,352

Los vehículos seleccionados presentaron niveles de emisiones de escape y repetitividad aceptables para la evaluación; sin embargo, en tres de ellos se identificaron problemas en el sistema de recuperación de vapores. En las condiciones en que se recibieron, las emisiones

evaporativas de los vehículos Chevy, RAM y Town & Country superaron el estándar de la Norma (2 g por ambas pruebas de 1 hora), además de los límites de medición confiable del equipo.

Las emisiones superaban los 13 gramos por hora. Después de realizar una inspección detallada del sistema de recuperación de vapores de los tres vehículos, se identificaron fugas en las líneas de conducción de vapores. Los vehículos Chevy y Town & Country se repararon y regresaron a niveles de emisión inferiores a 1 gramo por hora, en tanto que la Dodge RAM emitió alrededor de 7 gramos por hora, que sobrepasa el rango de medición confiable en la prueba SHED.

Sin embargo, se incorporó al estudio para medir exclusivamente las emisiones de escape, ya que puede representar las condiciones de vehículos en circulación y uno de los principales problemas de mantenimiento, aunque en las distintas inspecciones no se reportaron daños observables en el sistema.

Para la ejecución de la prueba de emisiones evaporativas en reposo diurnas, que se realiza antes de la prueba de emisiones de escape, se requiere medir y controlar la temperatura del combustible dentro del tanque, debido a que se calienta la gasolina desde los 15 hasta los 30°C. Para ello se seleccionaron ocho automóviles que reunían las condiciones para poder instalar un termopar. Se instaló un puerto de monitoreo en el tanque y se verificó que el vehículo mantuviera los niveles de evaporación inicialmente observados

La secuencia de pruebas de emisiones se llevó a cabo en las condiciones en que se recibieron los automóviles, con excepción de los vehículos reparados en el sistema de emisiones evaporativas y los acondicionados en el tanque de combustible. Una vez iniciada la secuencia de pruebas, no se les realizó reparación alguna ni ajustes en los componentes del motor o sistemas de control que pudieran provocar cambios en las emisiones, ajenos al objeto de evaluación. Los vehículos se mantuvieron bajo el control del laboratorio de emisiones vehiculares y exclusivamente dentro de las instalaciones del IMP.

Combustibles

Se adquirió el 12 de julio de 2017 un lote de 800 litros de gasolina Regular en una estación de servicio de la ZMVM cercana a las instalaciones del IMP sede (E.S. Vallejo, perteneciente al Grupo Hidrosina). Por otra parte, el IMP recibió el 24 de julio el primer embarque de gasolina base de importación para formular la gasolina E10. El 31 de julio y el 16 de agosto se recibieron otros dos embarques de la misma gasolina.

En total se recibieron 1200 litros. De acuerdo con información proporcionada por el importador (Pemex Internacional), la gasolina base pertenece a un lote y se adquirió en una terminal de

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Houston. En atención a las reglas de seguridad tanto en la terminal como para su importación, las gasolinas se tomaron en latas metálicas de 5 galones, en una cantidad equivalente al 80% de su capacidad y se internaron al país como muestras.

Antes de iniciar el protocolo de pruebas de emisiones, se tomaron muestras de la gasolina Regular comercial, de la gasolina base y de una mezcla de gasolina base preparada con 10% volumen de etanol por el método de *splash blending*, identificada como Regular E10, las cuales se enviaron a laboratorio para su análisis de acuerdo con las propiedades, composición y métodos de prueba que establece la Norma NOM-016-CRE-2016.

Así también, se tomaron dos muestras aleatorias de gasolina base de importación para verificar mediante composición por familias de hidrocarburos que pertenecían al mismo lote. Las propiedades de las gasolinas utilizadas se describen en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Características de las gasolinas utilizadas

Parámetro	Regular ZMVM	Base Regular importación	Regular E10
Gravedad específica 20/4 C.	0.7350	0.7261	0.7329
Presión de vapor, lb/plg ²	7.94	7.0	8.1
Temperatura inicial de ebullición, °C.	40.2	37.6	41.6
Al 10% evaporado, °C	57.5	62.4	58.8
Al 50% evaporado, °C	90.5	107.5	103.2
Al 90% evaporado, °C	157.5	160.7	156.3
Temperatura de ebullición final, °C	213.8	205.9	205.7
Residuo de la destilación, % vol.	1.0	1.0	1.0
Azufre, mg/kg	10.2	3.8	3.4
Número de octano RON	91.8	86.9	92.5
Número de octano MON	82.7	81.4	84.6
Índice de octano (RON+MON)/2	87.2	84.2	88.6
Olefinas, % vol.	7.0	3.7	3.3
Aromáticos, % vol.	22.9	20.7	18.6
Parafinas, % vol.	13.6	11.8	10.6
Isoparafinas, % vol.	37.1	54.2	48.7
Naftenos, % vol.	8.0	8.4	7.6
Benceno, % vol.	0.69	0.61	0.55
Oxigenado, % vol.	10.9	0	9.9
Oxígeno, % masa.	2.0	0	3.7
Índice de manejabilidad < 1250	1103	1214	1197

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Del análisis de las características reportadas por el laboratorio, se observa que las gasolinas Regular ZMVM y Regular E10 utilizadas en el estudio poseen propiedades típicas que se ubican en los rangos observados en la ZMVM y Guadalajara, salvo en el contenido de oxígeno, de acuerdo con análisis previos que la Institución ha realizado recientemente, en tanto que se ajustan en términos generales con las magnitudes límite que establece la Norma.

La presión de vapor entre la gasolina Regular ZMVM y la gasolina Regular E10 difiere en 0.2 lb/plg², es decir una diferencia del 2%. Para los propósitos de la prueba se asume que sus magnitudes son similares y se infiere por experiencia previa que la diferencia observada no representa un factor determinante que pudiera generar cambios extremados en las emisiones.

Para el caso específico de la gasolina base, el cambio generado por la adición de 10% volumen de etanol sugiere que para formular una gasolina de volatilidad clase AA su presión de vapor debe ser menor a 7 lb/plg².

En comparación con la gasolina Regular ZMVM, la composición de la gasolina Regular E10 es 30% mayor en el contenido de iso parafinas, que compensa en parte las diferencias observadas en el contenido de aromáticos y olefinas. Por otra parte, la gasolina Regular base de importación se formula con 3 unidades de índice de octano por debajo de lo especificado, pero al incorporarle el 10% de etanol su octanaje se elevó alrededor de 4 unidades, como se ha observado en otros estudios previamente realizados.

La sensibilidad (S) se define como el valor del RON menos MON y representa la capacidad de un combustible para resistir en autoencendido en condiciones variables de operación de los motores (a menor sensibilidad, mayor resistencia). La sensibilidad no es una especificación, pero en el estudio del comportamiento de los compuestos oxigenados y sus mezclas con gasolina es una variable importante, debido a que la ganancia en octano depende de la composición y la sensibilidad, por lo tanto influye su valor en la resistencia del vehículo a las detonaciones indeseadas.

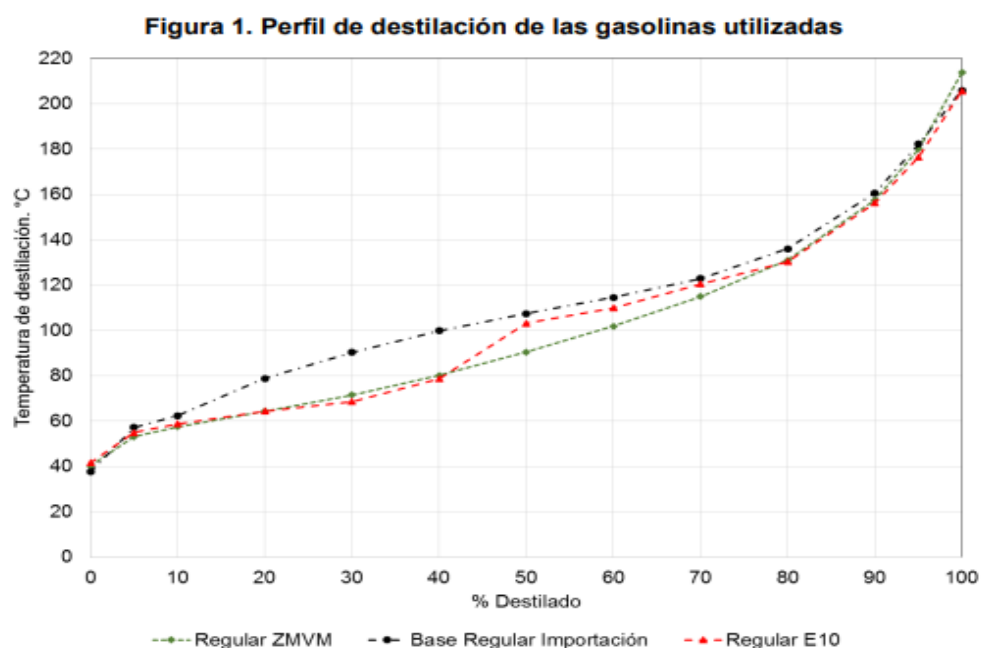
En general, el uso de oxigenados y en particular de alcoholes aumenta la sensibilidad. De igual forma se puede suponer por experiencia previa que la diferencia en octanaje entre la gasolina Regular E10 y la gasolina Regular ZMVM, no aporta ventajas ni constituye un factor que impacte significativamente en el desempeño del motor y sus emisiones.

La gasolina Regular ZMVM contiene MTBE en una concentración habitual a lo que suele encontrarse en las zonas críticas; sin embargo, resalta la diferencia en el contenido de oxígeno entre ambas gasolinas. Respecto al índice de manejabilidad, aunque no se especifica en la Norma, se encuentra en las magnitudes permitidas por ASTM para las tres gasolinas (ASTM, 2016).

Es importante destacar que el perfil de destilación se correlaciona con diversos aspectos específicos del desempeño del combustible. La volatilidad entre 0 % y 20% del volumen destilado se ajusta para proveer el adecuado arranque en frío o en caliente y por razones medioambientales, bajos niveles de evaporación. El rango medio (20% a 90 % de volumen destilado) tiene influencia sobre la economía de combustible y desempeño. La parte final de la destilación se ajusta para obtener buena economía de combustible, minimizar los depósitos y la emisión de compuestos orgánicos volátiles.

En este caso el perfil de destilación de la gasolina Regular ZMVM se encontró en los rangos típicos y ambas gasolinas presentaron similitudes en las temperaturas iniciales y finales de destilación, en tanto que la curva de destilación de la gasolina Regular E10 muestra la desviación característica de las gasolinas formuladas con etanol en el rango del 50% de destilado, según se observa en la Figura 1.

Cabe señalar que las especificaciones de las gasolinas que se consumen en la ZMVM y Guadalajara son comunes durante el verano en EUA y se catalogarían, de acuerdo con ASTM y la USEPA, como gasolinas convencionales de baja volatilidad, las cuales se exigen en diversas ciudades con problemas de contaminación del aire pero que no requieren de gasolinas reformuladas, dichas gasolinas pueden ser generalmente de volatilidad AA o inclusive de 7.0 lb/plg2 .



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Estas mismas gasolinas pueden contener etanol al 10% y no se hace la excepción de 1 lb/plg2 adicional, con lo cual se deduce que la gasolina importada para el estudio corresponde a una especificación habitual en EUA y no se trata de una gasolina con una fórmula “especial” o particularmente diseñada para la ZMVM (ASTM, 2016). En cuanto a la composición, aun tratándose de una gasolina convencional de EUA, el contenido de aromáticos y de olefinas de la gasolina Regular E10 se encuentran por debajo de lo que especifica la Norma. La concentración de benceno cumple con el estándar de 0.62 % vol. máximo de la USEPA y dentro del rango observado recientemente en la ZMVM.

Por lo tanto, se infiere que las especificaciones acordadas para la gasolina base de importación y adquirida para el presente estudio, reúne características posibles de conseguir cotidianamente durante el verano en los EUA, sería representativa de lo que podría importarse típicamente hacia las zonas críticas de México y podría ser compatible con las especificaciones actuales de la Norma al incorporarle 10% volumen de etanol.

El alcohol utilizado para formular la gasolina E10 pertenece a un lote de 600 litros etanol anhidro adquirido en 2016 a Destiladora de Zapopan el cual se conserva en un área confinada y destinada al almacenamiento de combustibles. El etanol no está desnaturalizado y cumple con los lineamientos de SENER que establecen las especificaciones de calidad y características para etanol anhidro, así como las normas internacionales, (Cuadro 4).

Cuadro 4. Características del etanol utilizado

PROPIEDAD	Lote de etanol (Zapopan 2016)	ESPECIFICACIÓN ASTM D 4806-08
Etanol, % vol.	99.91	92.1 mínimo (desnaturalizado)
Gomas lavadas, mg/100 ml	0.7	5.0 máximo.
Contenido de agua, % vol.	0.18	1.0 máximo
Cloro inorgánico, ppm	< 0.1	40 máximo
Acidez como ácido acético, (mg/l)	11	56 máximo
pH _e	8.4	6.5 – 9.0
Azufre total, ppm peso	4.0	30 máximo

Los recipientes con las gasolinas de prueba se mantuvieron resguardados en el taller, anexo al laboratorio de emisiones, donde se llevó a cabo el cambio de combustible y acondicionamiento de los automotores, evitando la exposición a cambios extremos de temperatura y la posible contaminación con agua.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

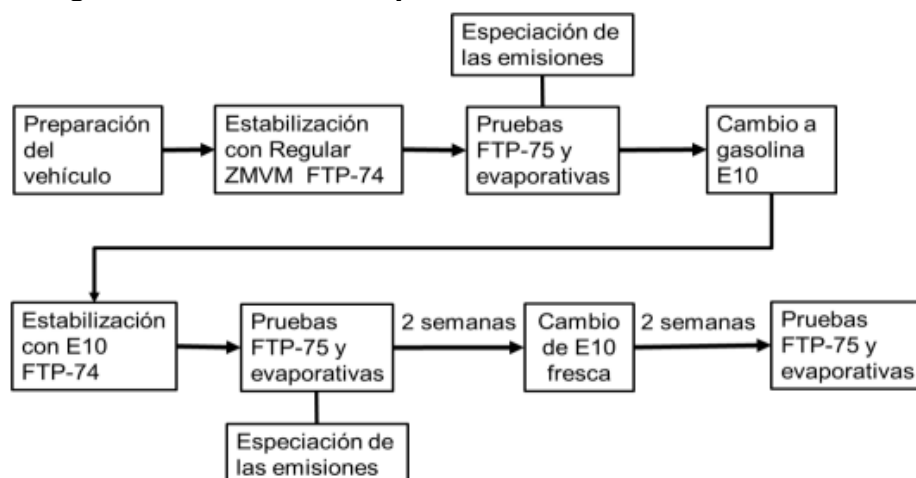
Para evitar la manipulación innecesaria de la gasolina base, la gasolina Regular E10 se preparó en cada una de las latas recibidas, adicionando la cantidad de etanol correspondiente, así como un aditivo compuesto por detergente y anticorrosivo. La fórmula de la mezcla Regular E10 utilizada en las pruebas de emisiones fue la misma que se utilizó para abastecer los vehículos durante el tiempo de contacto continuo de 4 semanas.

Las mismas gasolinas de prueba se utilizaron para realizar el proceso de lavado y acondicionamiento del sistema de combustible de los vehículos. 4.3 Protocolo y procedimientos de las pruebas. En reunión efectuada el 7 de abril con autoridades de la CRE, SENER e INECC, se revisó y aprobó el protocolo de pruebas propuesto por el IMP, con el cual se avaluaron comparativamente las gasolinas denominadas Regular ZMVM y Regular E10 descritas con anterioridad.

Se definieron los alcances y resultados que generarían las pruebas a realizar. El INECC solicitó disponer de los resultados de especiación de los hidrocarburos o los compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por el escape y evaporación, con la finalidad de que pudieran utilizarse en los modelos de estimación de formación de ozono y calidad del aire que utiliza la SEDEMA o el mismo INECC.

Se acordó la ejecución de una etapa inicial de pruebas comparativas secuenciales con ambas gasolinas y la evaluación del efecto en las emisiones evaporativas al cabo de 4 semanas de contacto continuo con la gasolina E10, teniendo en cuenta los estudios internacionales en los cuales se ha reportado que el mecanismo de evaporación por permeabilidad de los plásticos se hace evidente en ese periodo. La Figura 2 muestra gráficamente la secuencia de pruebas con cada vehículo y combustible.

Figura 2. Secuencia de pruebas de laboratorio



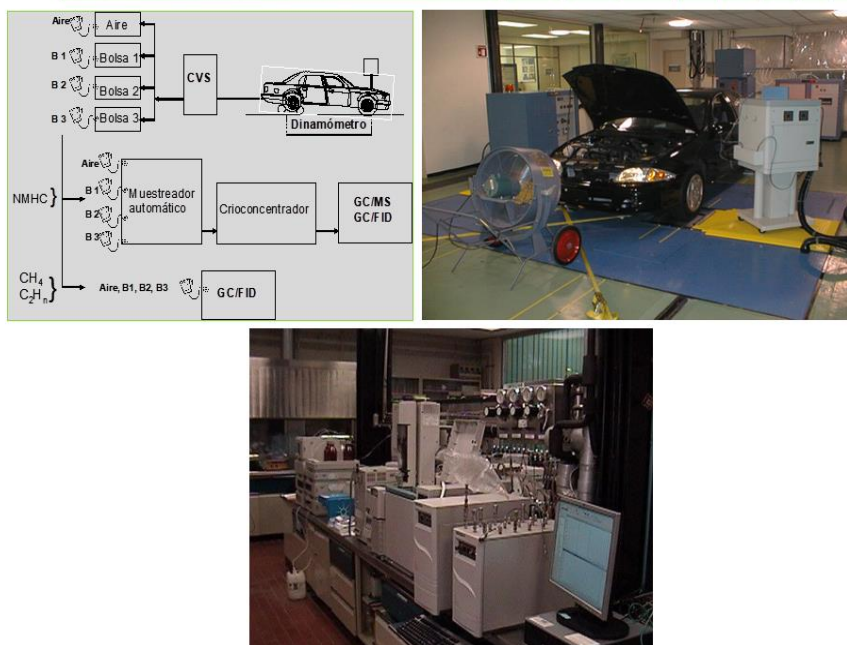
Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Las pruebas para medir las emisiones de escape y evaporativas en la flota de vehículos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Emisiones Vehiculares y Ensayo de Motores del IMP situado en la Ciudad de México. El equipo y los métodos de muestreo y medición del laboratorio cumplen con las especificaciones señaladas en las metodologías descritas en el Code of Federal Regulations de EUA y la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-11-1993, en lo que compete a los procedimientos de medición de emisiones de vehículos ligeros nuevos que señala la norma NOM-042-SEMARNAT-2003.

Se utilizó un dinamómetro de chasis eléctrico, provisto de rodillos de 48 pulgadas de diámetro, el cual está integrado a un sistema de muestreo a volumen constante (CVS) y un banco de análisis marca Horiba para cinco gases (CO, CO₂, hidrocarburos totales (HCT), metano y NO_x).

Las emisiones evaporativas de los vehículos en reposo se midieron en una caseta sellada de volumen fijo. Para ello se deben medir las emisiones evaporativas del vehículo en reposo diurno (Diurnal Losses) y en reposo caliente (Hot Soak), cada una de ellas con duración de una hora. Cuenta además con un analizador de ionización de flama marca Horiba que cuantifica en el transcurso de la prueba la acumulación de hidrocarburos totales dentro de la caseta, en un rango de 0 a 300 ppm. El sistema calcula la masa de hidrocarburos al inicio y final de la prueba, reportando el acumulado en gramos por hora.

Laboratorio de emisiones vehiculares y ensayo de motores



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Antes de iniciar las pruebas de emisiones en los automóviles seleccionados se realizaron una serie de repeticiones de pruebas de aceleración y desaceleración en el dinamómetro para definir y fijar los coeficientes de rozamiento y carga de cada automotor, en función de su peso vehicular, área frontal y aerodinámica.

Una vez definidas las condiciones del dinamómetro para cada automóvil, las unidades se prepararon con el primer combustible de prueba, que para todos los casos fue la gasolina Regular ZMVM, teniendo en cuenta que es el combustible comúnmente utilizado, los sistemas de control de los vehículos están habituados a él y no se requeriría de un proceso largo de acondicionamiento.

Adicionalmente, el canister de carbón activado que atrapa los vapores de gasolina del automóvil estaría impregnado con los vapores de la gasolina regularmente utilizada, con lo cual se evitaría en lo posible el efecto de "arrastre" de combustible entre las pruebas secuenciales. El proceso de acondicionamiento consistió en términos generales en lo siguiente: Se drenó totalmente la gasolina almacenada en el tanque. Se cargó el tanque con 15 litros de gasolina de prueba. Se puso en marcha el motor y se operó en ralentí durante 10 minutos para barrer el combustible anterior y limpiar todo el conjunto de bomba, líneas y tanque.

En seguida se realizó un recorrido aproximado de 2 km por el circuito de circulación de la Institución. Se drenó la gasolina utilizada para la limpieza del sistema y se abasteció nuevamente el tanque con gasolina de prueba hasta alcanzar el 40% de su capacidad. Se efectuaron dos pruebas consecutivas de acondicionamiento en el dinamómetro, siguiendo el patrón de manejo FTP-75 o LA-4, tratando de garantizar con ello que se drenaron los vapores del canister.

Se procedió a estacionar el vehículo dentro del laboratorio para mantenerlo en reposo en el rango de temperatura de 20 a 30°C que establece el procedimiento de prueba. Al día siguiente y después de realizar la determinación de las emisiones de escape y evaporativas, el vehículo se acondicionó nuevamente en el dinamómetro, realizando una prueba LA-4, para que pudiera realizarse el duplicado de la primera determinación un día después.

Se verificó y abasteció la cantidad de gasolina necesaria para mantener el tanque en el 40% de su capacidad. Para realizar la medición de emisiones con el método FTP-75, las ruedas de tracción del vehículo se montan en los rodillos del dinamómetro, sin encender el motor.

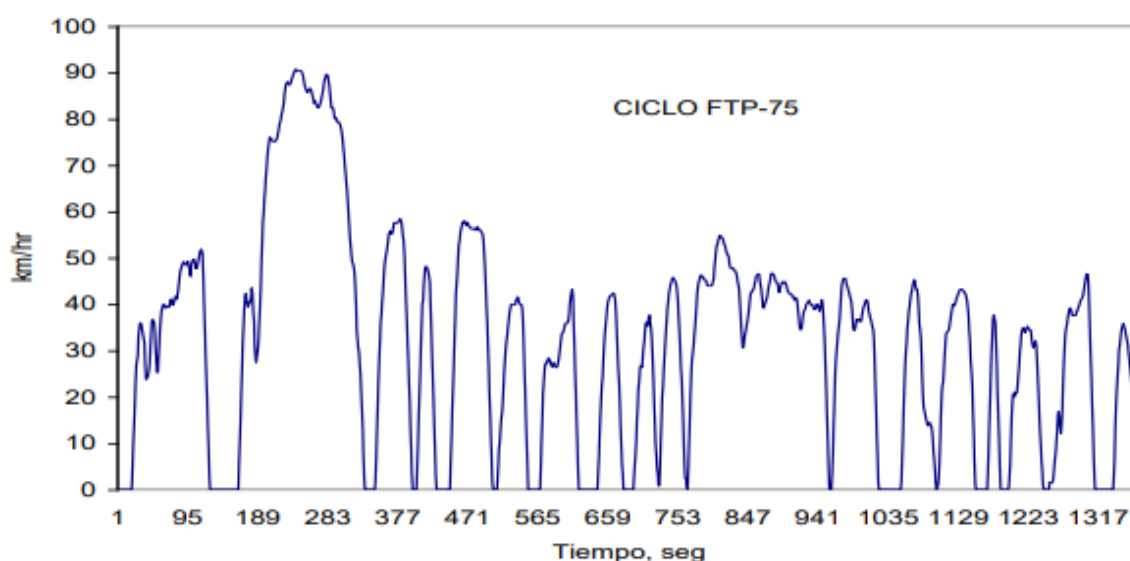
Se acopla la toma de muestra del sistema CVS al tubo de escape del vehículo y se coloca el ventilador de enfriamiento. Una vez instalado el vehículo el operador enciende el motor y sigue el patrón de manejo preestablecido. En el procedimiento FTP-75 el automóvil inicia la prueba arrancando con el motor en frío y desarrolla una secuencia de manejo de 18 ciclos combinados

de operación en ralentí, aceleración, diversas magnitudes de velocidad estable, así como desaceleración y frenado.

Al finalizar las dos primeras etapas denominadas Transitorio frío y Estabilizado, se apaga el motor durante 10 minutos y reinicia la secuencia con los 5 primeros ciclos de la etapa anterior, denominada en este caso Transitorio caliente. El ciclo de acondicionamiento LA-4 utiliza los primeros 18 ciclos del FTP-75.

En el ciclo FTP-75 se simula un recorrido urbano estandarizado de aproximadamente 18 km, con una velocidad promedio de 32 km/hr. y una velocidad máxima de 91 km/hr. En el tiempo que dura el ciclo (~31 minutos), 17% corresponde a marcha de ralentí, 34% de aceleración y 29% de frenado, de acuerdo con la Figura 3.

Figura 3. Secuencia de manejo para la prueba FTP-75



Desde el arranque del automóvil y durante las tres fases consecutivas que comprenden la prueba, el sistema CVS captura los gases de escape y los diluye con aire ambiente. Se toma continuamente una porción de los gases diluidos y se almacenan en bolsas Tedlar. Al finalizar cada fase se analizan los gases contenidos en las bolsas y se determina la concentración de cada uno de los contaminantes primarios sujetos a regulación.

Con los resultados del análisis y la información de las variables de muestreo se realiza un balance de materia para determinar la masa de los contaminantes que regula la Norma (CO, hidrocarburos y NOx), expresada en gramos por kilómetro, así como el rendimiento de combustible en kilómetros por litro, obtenido mediante el balance de carbono consumido en la gasolina y el emitido en forma de CO₂, CO e hidrocarburos.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

La determinación de emisiones FTP-75 con cada combustible se realizó por duplicado. Para calificar la repetitividad entre las dos pruebas, se adoptó el criterio propuesto por el Southwest Research Institute, así como en otros estudios consultados, en los cuales se verifica que la relación entre la emisión alta y baja de dos mediciones consecutivas, para el mismo vehículo, operador y combustible, sea menor a 1.33 para los hidrocarburos, menor a 1.7 para CO y menor a 1.29 para NOx (CRC, 2014).

De no cumplirse esta condicionante, se realiza una tercera prueba de emisiones. Las emisiones evaporativas de reposo diurno se miden antes de realizar la prueba de emisiones de escape FTP-75 y las evaporativas de reposo caliente se determinan al finalizar el FTP-75. El proceso de acondicionamiento y reposo del sistema vehículo-gasolina corresponde a lo descrito con anterioridad, pero antes de ingresar a la caseta SHED para medir la evaporación diurna se drena la gasolina utilizada en el acondicionamiento, se abastece el tanque con gasolina fría ($\sim 2^{\circ}\text{C}$) y posteriormente ingresa a la caseta SHED sin encender el motor. La prueba inicia cuando la gasolina del tanque alcanza los 15°C .

El sistema de control de la caseta SHED debe ir elevando la temperatura de la gasolina aproximadamente 0.25°C cada minuto. El vehículo permanece una hora en la caseta y la gasolina del tanque debe alcanzar los 30°C . Se utiliza una resistencia para calentar por radiación la parte inferior del tanque.

En caso de haber una desviación mayor a $+2.8^{\circ}\text{C}$, entre la temperatura del tanque y la requerida, el sistema cancela la prueba y es necesario repetirla al siguiente día, previo acondicionamiento del vehículo. Al concluir la prueba de reposo diurno el vehículo se lleva al dinamómetro, sin encender el motor, para continuar con la prueba de emisiones de escape FTP-75 conforme a lo descrito con anterioridad.

Cuando concluye la prueba FTP-75 el conductor mantiene encendido el motor mientras se desmonta el vehículo del dinamómetro y se lleva a las cercanías de la caseta SHED. El vehículo ingresa al SHED con el motor apagado y se mantiene en reposo durante una hora. En este caso no se realiza el control ni monitoreo de la temperatura del tanque.

Además del análisis de los contaminantes que regula la norma de emisiones, se realizó el de las especies de hidrocarburos presentes en las emisiones de escape y evaporativas. Para analizar los gases del sistema CVS y SHED, con jeringas de 2 litros se toman muestras de las bolsas Tedlar y de la caseta SHED.

Los hidrocarburos y carbonilos identificados en las emisiones se cuantifican y se reportan en mg por kilómetro. En función de la disponibilidad de los vehículos y capacidad del laboratorio de emisiones, se programaron dos vehículos por semana.

Todos los automóviles iniciaron el protocolo de la prueba de flotilla consumiendo la gasolina Regular ZMVM y posteriormente se procedió con la gasolina Regular E10. En los vehículos Jetta, Tiida y Vento, al finalizar las pruebas con Regular E10 se realizaron mediciones complementarias con la gasolina Regular ZMVM debido que al iniciar el protocolo el equipo de medición de CO₂ del laboratorio presentó problemas de medición estable.

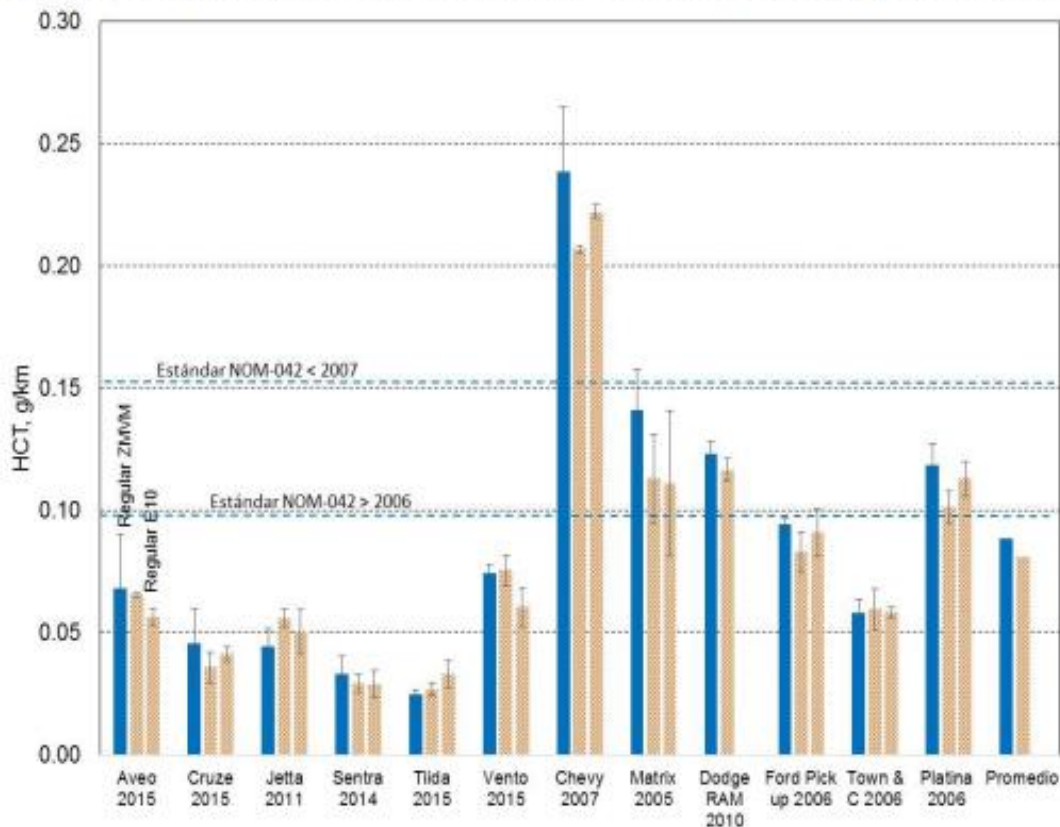
Sin embargo, los resultados sirvieron para evaluar el comportamiento del vehículo en el tiempo y su estabilidad. Independientemente de la secuencia, en todos los vehículos se realizó el proceso de acondicionamiento y cambio de combustible para poder realizar un análisis comparativo entre pruebas consecutivas de efecto inmediato entre ambas gasolinas.

Comportamiento de las emisiones de escape en pruebas de laboratorio.

De conformidad con el protocolo de pruebas aprobado, al utilizar la gasolina con etanol las emisiones se cuantificaron en dos eventos, inmediatamente después de medir el comportamiento con la gasolina Regular ZMVM, lo que comúnmente se denomina pruebas secuenciales, y después de estar aproximadamente un mes en contacto continuo con la gasolina Regular E10, con excepción del vehículo Dodge RAM. De acuerdo con lo que se observa en las Figuras 4, 5 y 6, los tres contaminantes muestran similitud entre los dos eventos de medición por duplicado para cada uno de los vehículos utilizados.

Las gráficas resaltan las diferencias entre los factores de emisión de los distintos vehículos probados en el laboratorio, en particular las magnitudes de algunos de los vehículos año modelo 2010 y anteriores. Los vehículos más recientes, presentan los factores de emisión más bajos, particularmente en hidrocarburos y óxidos de nitrógeno.

Figura 4. Comparación de emisiones de hidrocarburos totales en pruebas FTP-75



Por otra parte, es notorio el comportamiento de los vehículos con más altas emisiones y mayor dispersión en el comportamiento de las emisiones para un mismo combustible, como es el caso de los vehículos Chevy 2007 y RAM 2010, lo cual denota inestabilidad en su operación, independientemente del combustible que se utilice. Es importante destacar que la variabilidad de las emisiones para las dos gasolinas corresponde al comportamiento habitual de un vehículo en el laboratorio.

Conforme las emisiones son más cercanas a cero, para una misma condición de pruebas secuenciales, la diferencia en masa tiende a ser mínima, sin embargo, puede dar una diferencia porcentual muy amplia.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 5. Comparación de emisiones de monóxido de carbono en pruebas FTP-75

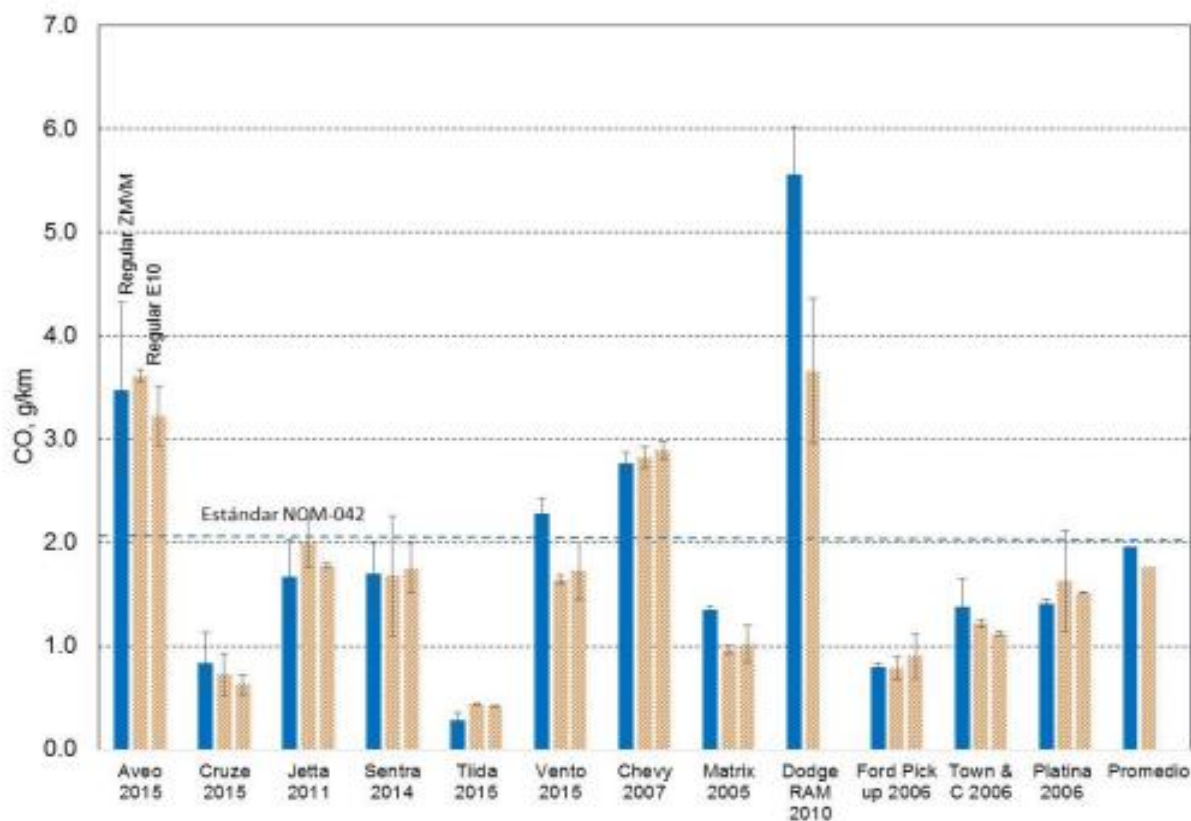
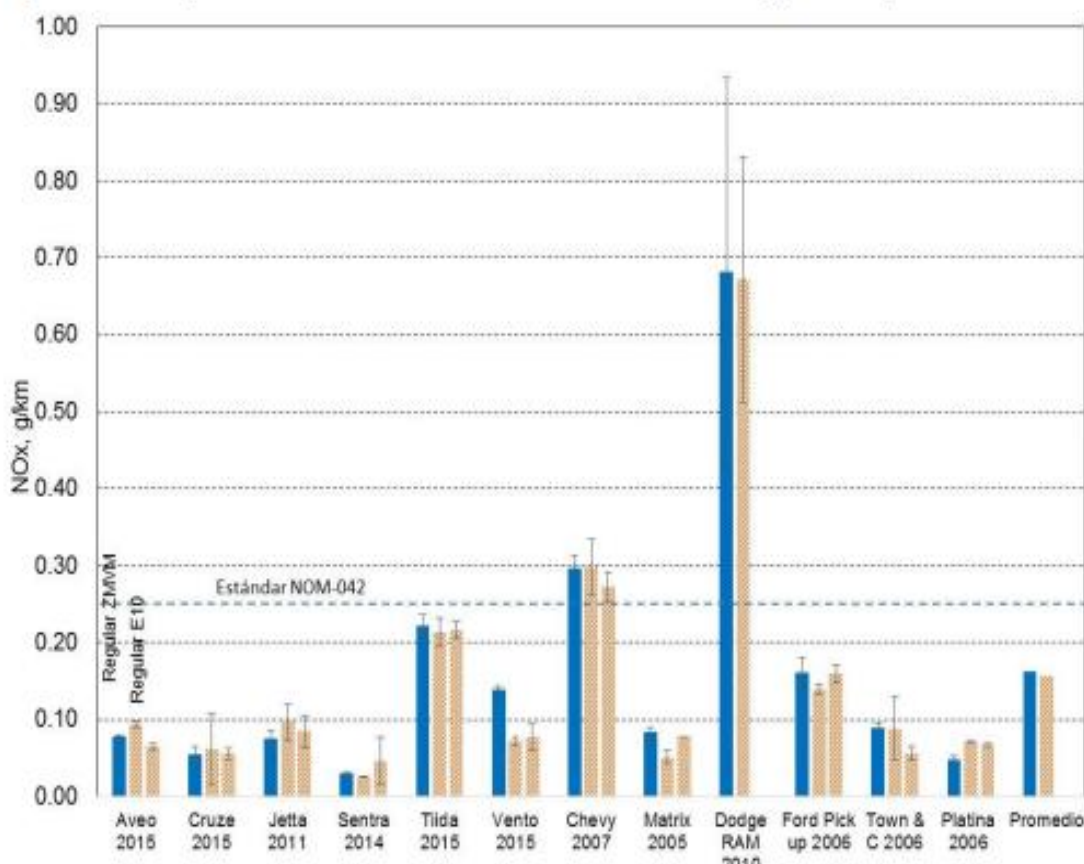


Figura 6. Comparación de emisiones de óxidos de nitrógeno en pruebas FTP-75

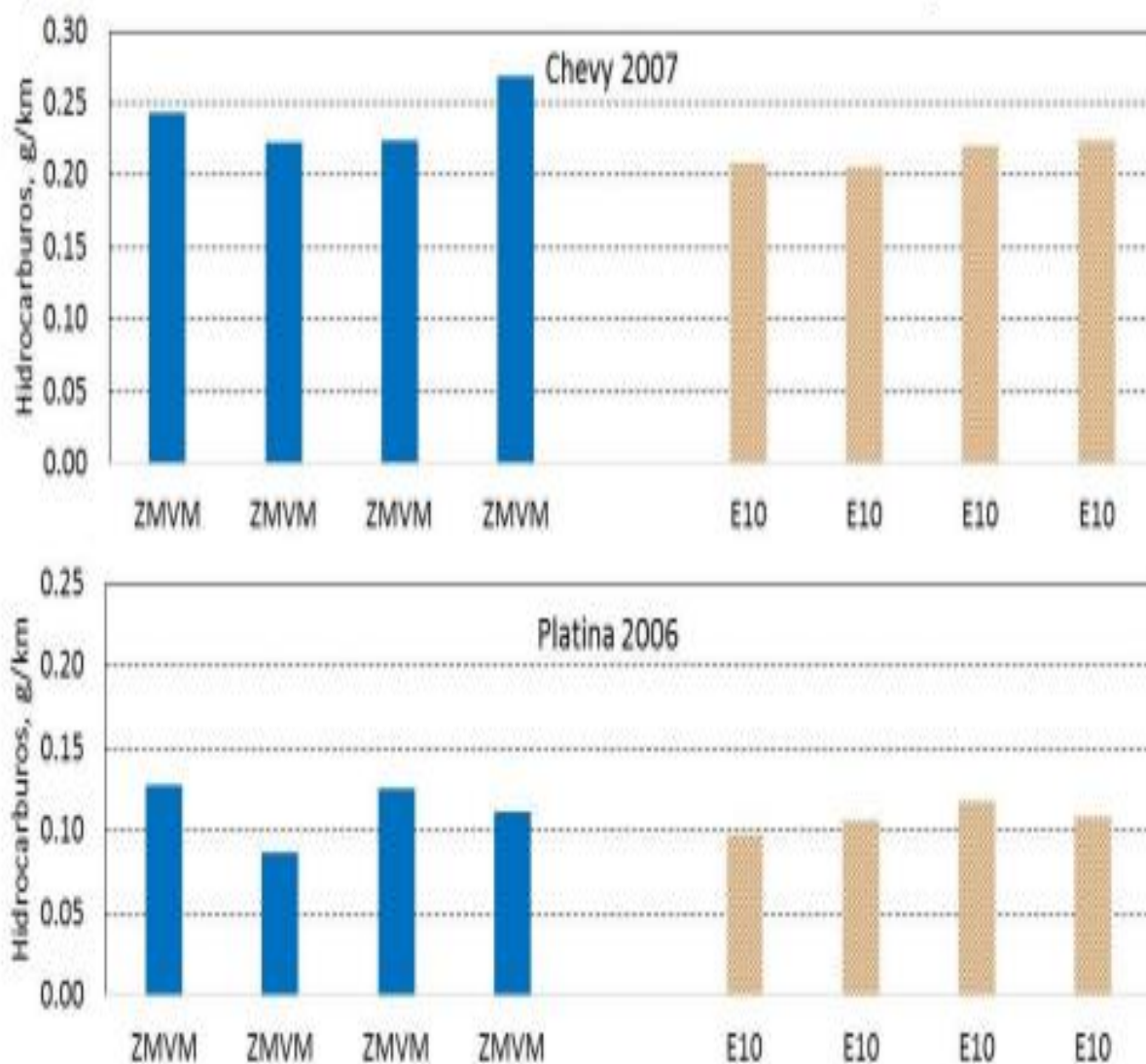


En la Figura 7 se observa gráficamente el comportamiento en la emisión de hidrocarburos de un alto emisor y vehículos de bajas emisiones seleccionados para mostrar lo descrito y que es común en este tipo de pruebas, de lo cual se deriva en muchos casos que las diferencias observadas no resulten significativas.

Se infiere que los vehículos probados representan las condiciones regulares de operación del parque vehicular, con diferencias importantes en las condiciones de mantenimiento del motor y su sistema de control de emisiones. En ese sentido, los vehículos representarían los escenarios en que podría utilizarse una u otra gasolina, así como el impacto esperado.

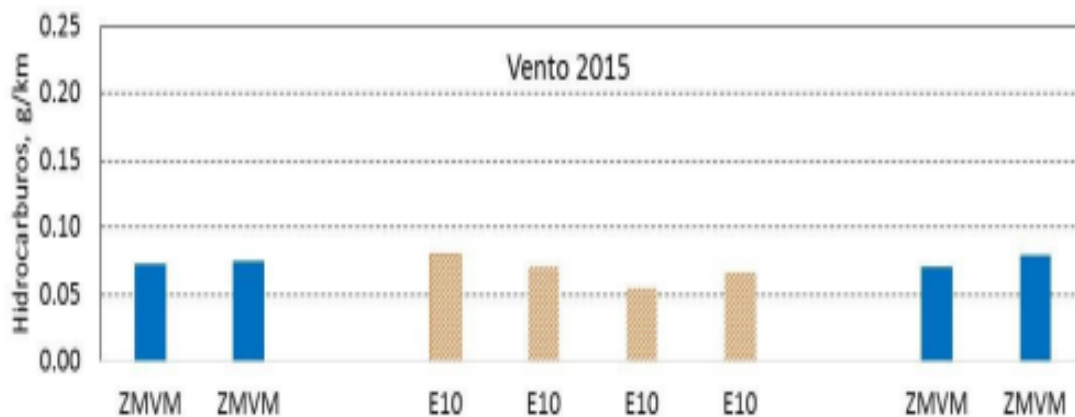
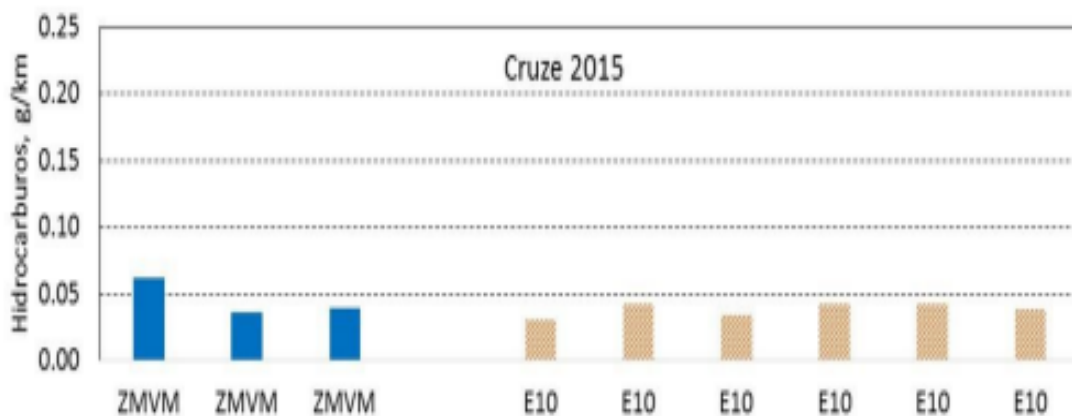
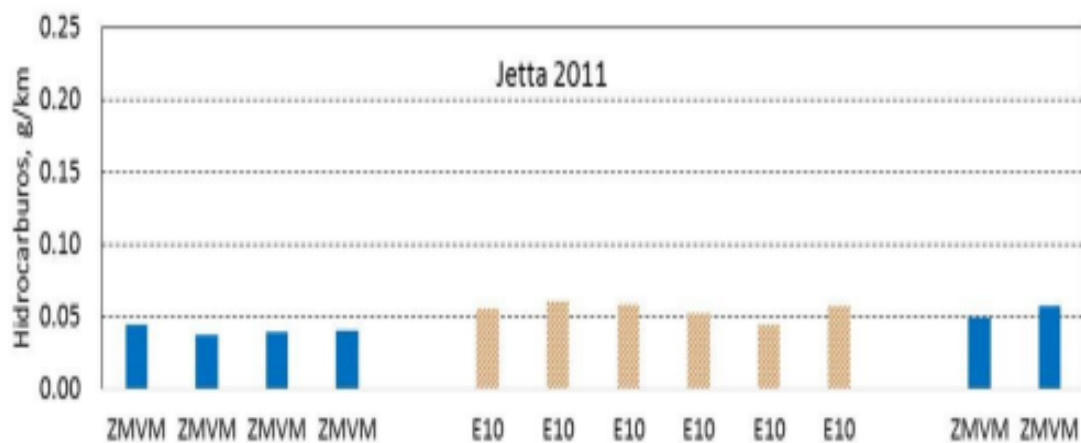
Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 7. Secuencia de emisiones de hidrocarburos totales en pruebas FTP-75



Por otra parte, cabe resaltar que con ambas gasolinas ningún automóvil sobrepasa el doble del estándar de hidrocarburos emitidos por el escape que establece la Norma y los vehículos cumplen con la definición de “emisores normales”. Sin embargo, los vehículos Aveo, Chevy y RAM, al menos en un contaminante, sobrepasan el correspondiente estándar de vehículos nuevos.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

El resto de los automóviles muestran niveles de emisión satisfactorios. Las emisiones promedio de cada vehículo en las pruebas secuenciales entre ambas gasolinas se registran en el Cuadro 5, así como en las Figuras 8, 9 y 10.

Cuadro 5. Comparación de los factores de emisión en pruebas FTP-75

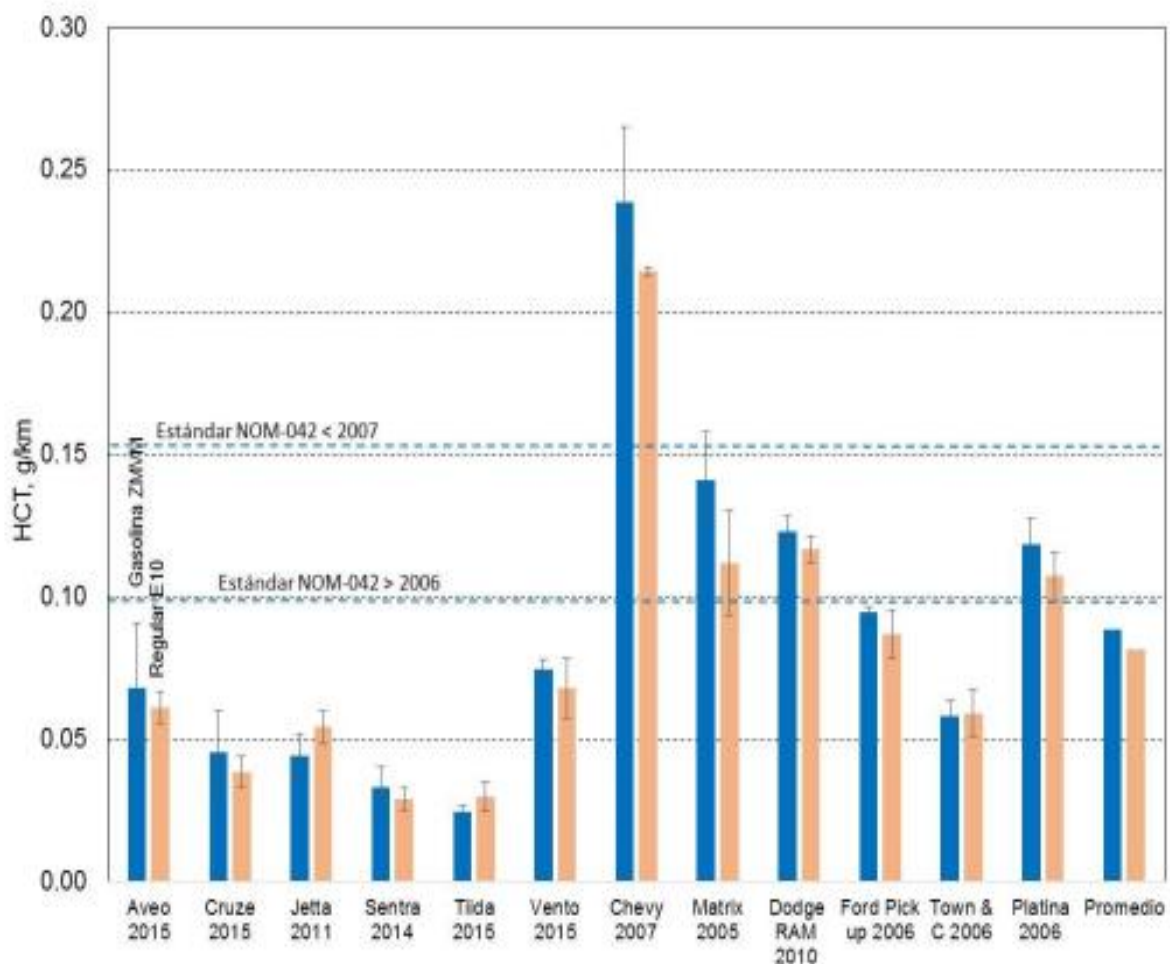
Vehículo	Hidrocarburos, g/km			Monóxido de carbono, g/km			Óxidos de nitrógeno, g/km			Rendimiento de combustible, km/l		
	Regular		Diferencia, %	Regular		Diferencia, %	Regular		Diferencia, %	Regular		Diferencia, %
	ZMVM	E10		ZMVM	E10		ZMVM	E10		ZMVM	E10	
Chevrolet Aveo 2015	0.068	0.066	-3.7	3.47	3.61	3.9	0.078	0.094	20.0	9.06	8.92	-1.5
Chevrolet Cruze 2015	0.046	0.036	-21.2	0.84	0.72	-13.5	0.054	0.061	12.9	7.67	7.79	1.5
VW Jetta 2011	0.044	0.056	26.9	1.67	2.00	20.1	0.075	0.097	29.6	8.42	8.11	-3.6
Nissan Sentra 2014	0.033	0.030	-10.6	1.70	1.68	-1.0	0.030	0.026	-13.6	8.89	8.92	0.3
Nissan Tiida 2015	0.025	0.027	9.1	0.28	0.44	55.1	0.221	0.213	-3.8	9.21	8.90	-3.3
VW Vento 2015	0.075	0.076	1.3	2.28	1.64	-27.9	0.138	0.072	-47.9	9.24	9.22	-0.3
Chevrolet Chevy 2007	0.239	0.207	-13.3	2.77	2.82	1.9	0.297	0.298	0.4	9.67	9.68	0.0
Toyota Matrix 2005	0.141	0.113	-19.9	1.35	0.97	-28.3	0.084	0.051	-38.9	10.84	10.72	-1.1
Dodge RAM 2010	0.123	0.117	-5.1	5.56	3.66	-34.1	0.682	0.672	-1.5	4.72	4.68	-1.0
Ford F-150 2006	0.095	0.083	-12.2	0.80	0.79	-1.3	0.161	0.139	-13.4	5.65	5.60	-0.9
Chrysler Town & C 2006	0.058	0.060	2.9	1.38	1.22	-11.8	0.089	0.088	-0.2	5.19	5.32	2.5
Nissan Platina 2006	0.119	0.102	-14.3	1.41	1.63	15.8	0.048	0.072	49.0	9.28	9.21	-0.8
Promedio	0.089	0.081	-5.0	1.96	1.77	-1.8	0.163	0.157	-0.6	8.15	8.09	-0.7

Los resultados muestran que las emisiones de los automotores no describieron una tendencia definida de comportamiento favorable hacia una u otra gasolina, mientras que las diferencias que llegaron a observarse no fueron de la misma magnitud para todos los vehículos.

Ocho vehículos presentaron tendencia a emisiones menores en hidrocarburos, así como siete vehículos en CO y NOx cuando utilizaron la gasolina Regular E10. Conforme al análisis estadístico del comportamiento de las emisiones para cada vehículo, las diferencias

significativas son: Para hidrocarburos en el vehículo Jetta, para CO en los vehículos Tiida, Vento, Matrix y Dodge RAM, en tanto que para los NOx son los vehículos Vento y Platina, aunque varios de ellos en sentidos opuestos. Dichos vehículos, sombreados en el Cuadro 5, muestran las diferencias porcentuales más grandes y generalmente se asocian con los factores de emisión de menor magnitud.

Figura 8. Comparación de emisiones de hidrocarburos totales en pruebas FTP-75



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 9. Comparación de emisiones de monóxido de carbono en pruebas FTP-75

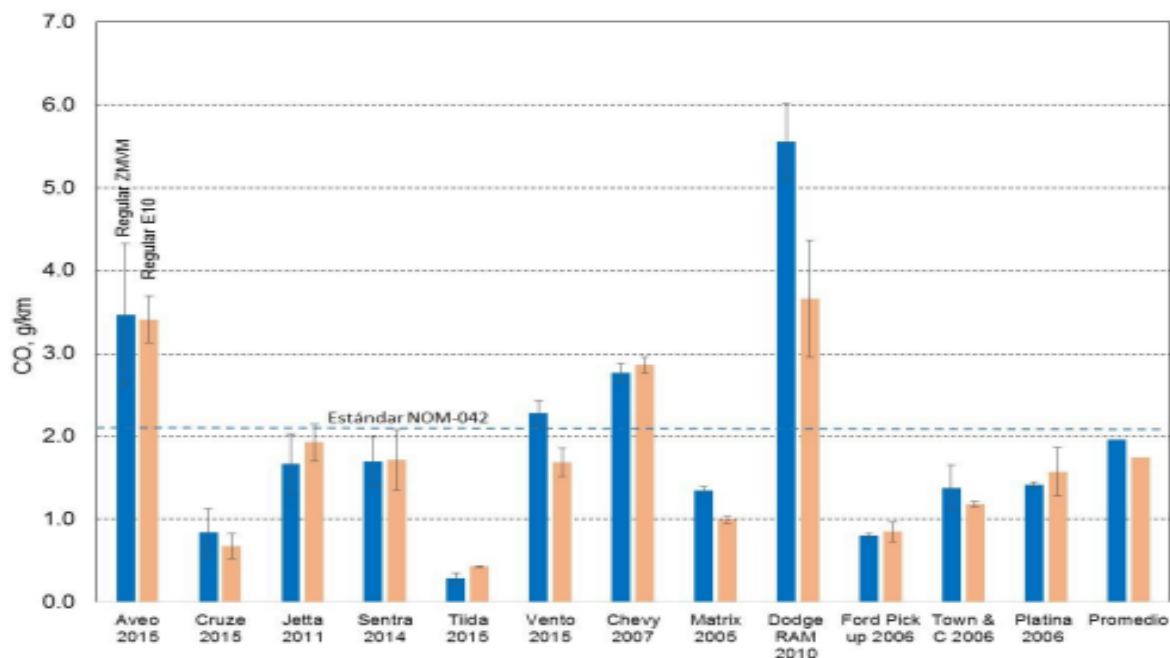
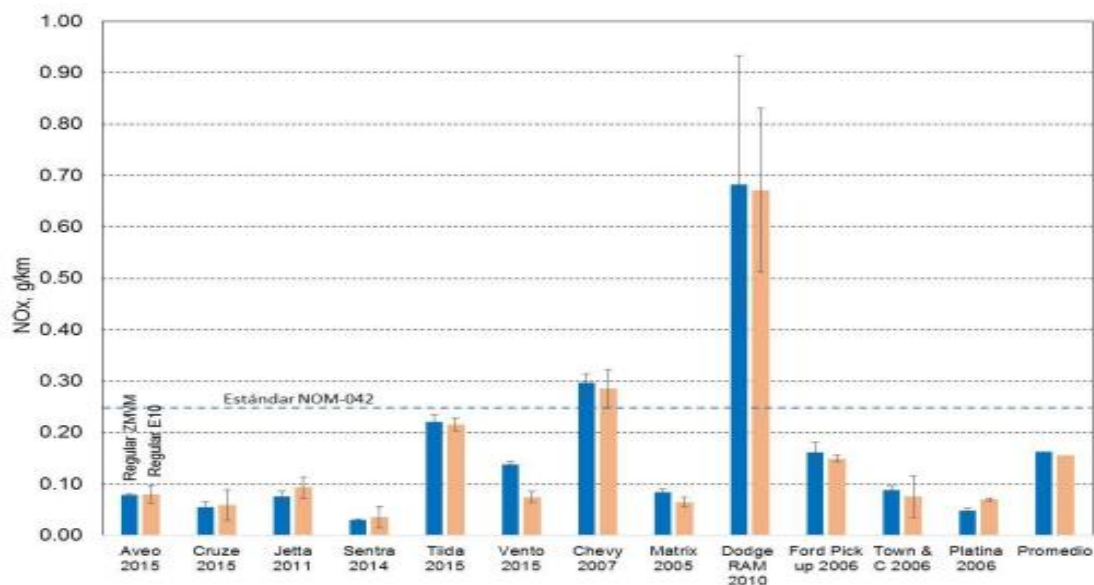


Figura 10. Comparación de emisiones de óxidos de nitrógeno en pruebas FTP-75



Al utilizar la gasolina Regular ZMVM la flotilla presenta una emisión promedio de hidrocarburos de 0.089 g/km, en CO de 1.96 g/km y en NO_x de 0.163 g/km. Los factores de emisión promedio con la gasolina Regular E10 son de 0.081 g/km de hidrocarburos, 1.77 g/km de CO y 0.157 g/km de NO_x. La base de datos fue analizada para verificar el tipo de distribución y de pruebas estadísticas factibles.

Debido a las características de los datos (distribución asimétrica) y tamaño de las bases de datos (N=38), se aplicó la prueba de Wilcoxon, que examina las diferencias entre las medias, involucrando datos pareados.

Las emisiones de los contaminantes bajo estudio fueron analizadas mediante la prueba de Wilcoxon para determinar si los valores centrales (medias) son estadísticamente diferentes entre los autos que usaron Regular ZMVM y los que usaron Regular E10. En el Cuadro 6 se muestran los resultados, indicando los estadísticos calculados de la prueba (T, Z y el valor de p).

Estos resultados indican que, con una significancia de 0.05, no existe diferencia estadística entre las medianas de las emisiones de contaminantes, para una muestra N= 38, ni de rendimiento con N= 28.

Los resultados sobre el comportamiento de las emisiones reguladas de escape sustentan la hipótesis que plantea que conforme evolucionan las tecnologías de combustión y control de las emisiones de los automotores, la oxigenación de las gasolinas tiende a generar efectos mínimos sobre las emisiones, debido a que los sistemas ofrecen un mejor control de la relación aire-combustible.

Cuadro 6. Prueba de Wilcoxon para emisiones reguladas y rendimiento del combustible

Variables	N	T	Z	valor de p
HCT ZMVM vs. HCT E10	38	262	1.573	0.116
CO ZMVM vs. CO E10	38	283	1.269	0.207
NO _x ZMVM vs. NO _x E10	38	294	0.867	0.386
Rendimiento ZMVM vs. Rendimiento E10	28	185	0.410	0.682

Por otro lado, en el caso de los vehículos que muestran un funcionamiento deficiente como resultado del propio deterioro de los sistemas o que adolecen de un mantenimiento adecuado,

es evidente que las diferencias en emisiones que pudieran generar las gasolinas Regular ZMVM o Regular E10 son imperceptibles.

Comportamiento de las emisiones evaporativas en reposo

En los automotores a gasolina se tienen identificados tres mecanismos de generación y emisión de vapores de combustible a la atmósfera: fugas de líquido y vapores; venteo del tanque y pérdidas en el canister de carbón activado; así como la permeabilidad a través de los componentes de plástico.

Las fugas de líquido y vapores ocurren cuando se presuriza el sistema de alimentación de combustible durante la operación del automóvil o al estar estacionado. Por otra parte, los vapores que se generan en el tanque por el aumento de temperatura en el transcurso del día se atrapan en el canister, pero si se excede su capacidad de adsorción, son venteados a la atmósfera.

La permeabilidad es un proceso de difusión por medio del cual las moléculas de combustible migran a través de los elastómeros (partes de hule y plástico) que conforman el sistema de almacenamiento y conducción de gasolina y sus vapores.

Los tres mecanismos de emisión de hidrocarburos pueden presentarse en las situaciones habituales de uso de un automotor: Al permanecer el automóvil estacionado durante el día sin haber puesto en marcha el motor y expuesto a los cambios de temperatura ambiente; al circular en el tránsito acostumbrado en ciudad y carretera; así como al estacionar el automotor después de haber efectuado un trayecto cotidiano.

Las emisiones durante el reabastecimiento de gasolina constituyen una categoría adicional con una importante contribución en las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera cuando no se dispone de sistemas de recuperación de vapores a bordo de los vehículos o en las gasolineras.

Las emisiones generadas por venteo del canister y por permeabilidad son altamente dependientes de las temperaturas tanto del ambiente como las que puede alcanzar la gasolina en el tanque y el sistema de alimentación al motor.

También cambian con la volatilidad y composición de la gasolina. De igual manera su magnitud depende de las características tecnológicas y materiales del sistema de combustible del vehículo. Asimismo, el venteo puede ser intermitente, mientras que la permeabilidad es permanente. Las fugas no dependen de ninguna de ellas, (Haskew, 2008).

Las emisiones por permeabilidad suceden con cualquier gasolina, pero se ha observado que aquellas que contienen etanol en las concentraciones habituales tienden a aumentarlas. De

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

acuerdo con lo que reportan diversos estudios realizados con el patrocinio del Consejo de Investigación Coordinada (CRC) de EUA, se observó que con la gasolina E10 la permeabilidad de los sistemas de alimentación de combustible convencionales aumenta entre 0.86 y 2 gramos por día, en tanto que en los sistemas con tecnología de vanguardia suelen ser del orden de 0.8 gramos por día, respecto de las gasolinas que contienen MTBE y las que no lo contienen (Haskew, 2004, 2008).

Cabe mencionar que en EUA el tema de la permeabilidad y el uso masivo de etanol generó preocupación en las ciudades que presentan regularmente concentraciones de ozono elevadas, particularmente cuando se han emprendido acciones para reducir y controlar las emisiones evaporativas.

Entre dichas acciones cabe destacar la entrada en 2004 de la normatividad Tier 2 que restringe las emisiones evaporativas de los vehículos por debajo de 500 mg para una prueba de reposo diurno de 3 días más un reposo caliente de una hora.

En estas condiciones las emisiones por permeabilidad podrían ser superiores al máximo permitido por la autoridad ambiental (MECA, 2010). La emisión por permeabilidad se mide en una cámara SHED de volumen variable especialmente modificada para ventear al exterior las emisiones evaporativas generadas por los otros mecanismos descritos con anterioridad.

Debido a que se trata de emisiones de una magnitud inferior a la de los otros mecanismos de evaporación, se suelen remover los componentes del sistema de suministro de combustible de los vehículos y se montan en bancos especiales para medir su contribución con mayor certidumbre.

El IMP no dispone de este tipo de equipos y el estudio se concretó a medir las emisiones evaporativas conforme lo establece la normatividad en México; sin embargo, si el impacto por permeabilidad fuese de una magnitud considerable, generaría un incremento importante en el total de las emisiones y debería poder cuantificarse en las pruebas habituales.

De acuerdo con cálculos realizados en México, se estima que las emisiones evaporativas provenientes de los automotores contribuyen significativamente en el inventario de emisiones de hidrocarburos, muchos de ellos precursores de la formación de ozono (Schifter et al. 2014; SEDEMA, 2014).

Los vehículos provistos de sistemas de recuperación de vapores similares a los utilizados en EUA antes de 1995 y con una normatividad equivalente a la que establece actualmente la NOM-042-SEMARNAT-2003, pueden tener factores de emisión por evaporación del orden de 0.6 gramos por kilómetro, los cuales sobrepasan el estándar de 0.25 gramos de hidrocarburos por kilómetro por el escape (Tschantz, 2017).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuando se pretenden utilizar las gasolinas con etanol en una región donde se tiene evidencia de problemas de altas concentraciones de ozono, es importante evaluar el impacto que pudiera haber en las emisiones evaporativas y su potencial de formación de ozono cuando se vislumbran cambios en la formulación y composición de las gasolinas.

Para cuantificar las emisiones evaporativas en reposo, con el motor sin operar, como lo establece la normatividad en México, se utiliza la caseta sellada de muestreo SHED, en la cual es posible cuantificar los tres mecanismos que generan las emisiones evaporativas.

En este estudio se realizó la medición de las emisiones de reposo diurno y en caliente (Diurnal Losses y Hot Soak, respectivamente). Sin embargo, se realizó la medición de emisiones de reposo diurno en 9 vehículos únicamente, debido a que se requiere perforar el tanque de gasolina para instalar un termopar. En los vehículos Ford Pick up y Town & Country se cuantificaron únicamente las emisiones de reposo caliente, debido a que no se tuvo acceso a un punto de medición confiable de la temperatura del tanque.

Con base en estudios reportados en la literatura, se sabe que no es inmediato el efecto del etanol sobre las emisiones por permeabilidad, estabilizándose al cabo de cuatro semanas de uso continuo de la mezcla, (Haskew, 2004).

Por lo tanto, en el protocolo de pruebas se estableció medir las emisiones evaporativas inmediatamente después de iniciar el uso de gasolina con etanol, así como después de haber estado en contacto continuo el sistema de combustible de los vehículos con la mezcla E10 durante 4 semanas aproximadamente.

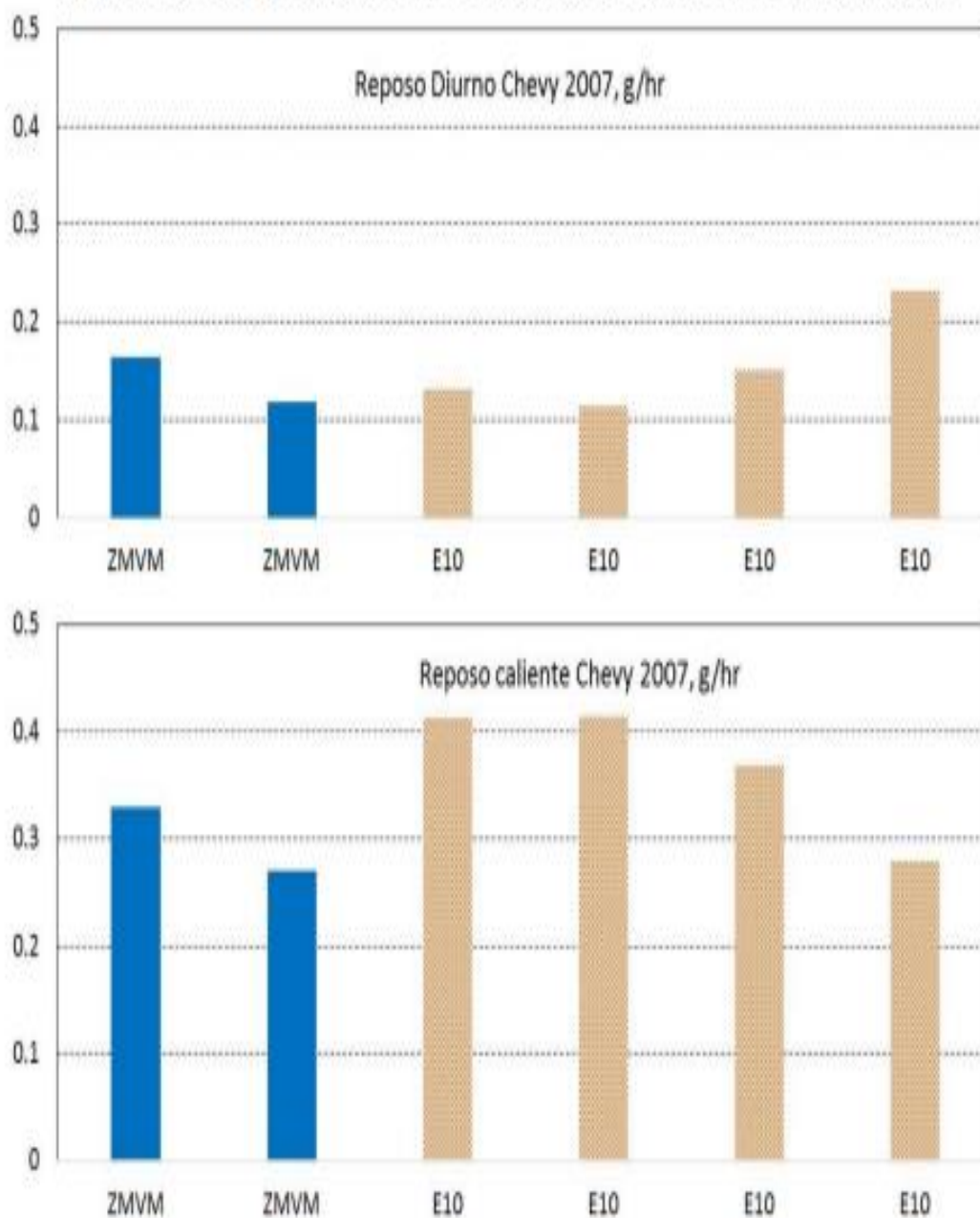
Si el impacto por permeabilidad es considerable, las diferencias entre los dos eventos de medición deberán ser notables y significativas. Las mediciones en reposo incluyen la cuantificación de los tres mecanismos que contribuyen a las emisiones evaporativas, pero no se puede diferenciar su aportación en el total medido en las pruebas de evaporación diurna (Diurnal) y de reposo caliente (Hot Soak).

Los vehículos evaluados mostraron factores de emisión por debajo de límite máximo de 2 gramos que establece la Norma, lo cual denota avances tecnológicos en los sistemas de recuperación de vapores instalados en México, a pesar de mantener una normatividad similar a la que se tenía en EUA antes de 1995.

En el caso de la medición de emisiones evaporativas, los resultados mostraron una variabilidad importante entre pruebas con el mismo combustible, lo cual se infiere que es inherente al procedimiento de prueba, los bajos niveles de emisión y la condición de saturación y purga del sistema de cada vehículo, pudiendo ser una condición propia de cada marca ya que depende

de la capacidad de cada sistema para retener una determinada cantidad de vapores, como puede observarse en las Figuras 11, 12, 13 y 14.

Figura 11. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 12. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas

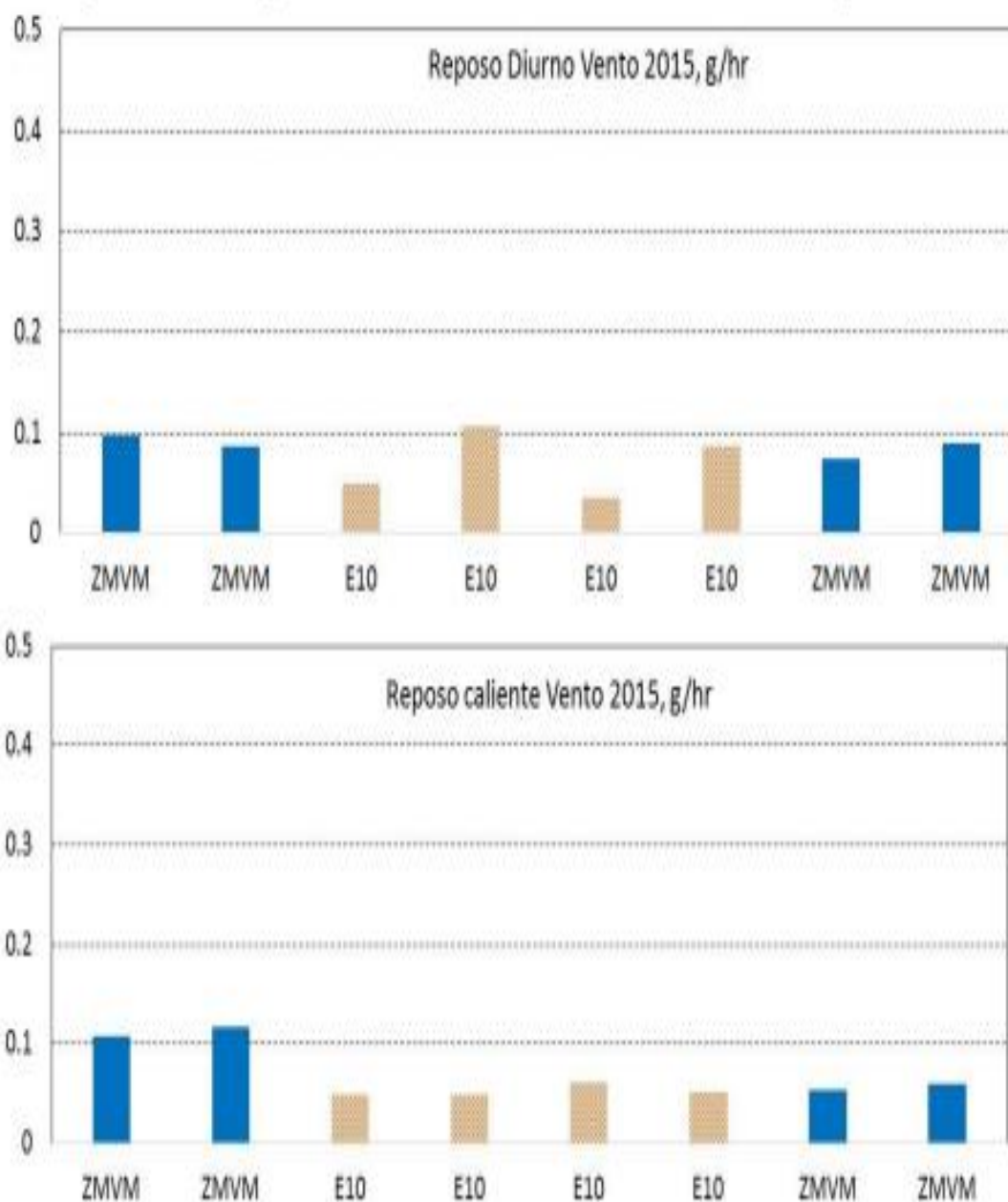


Figura 13. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas

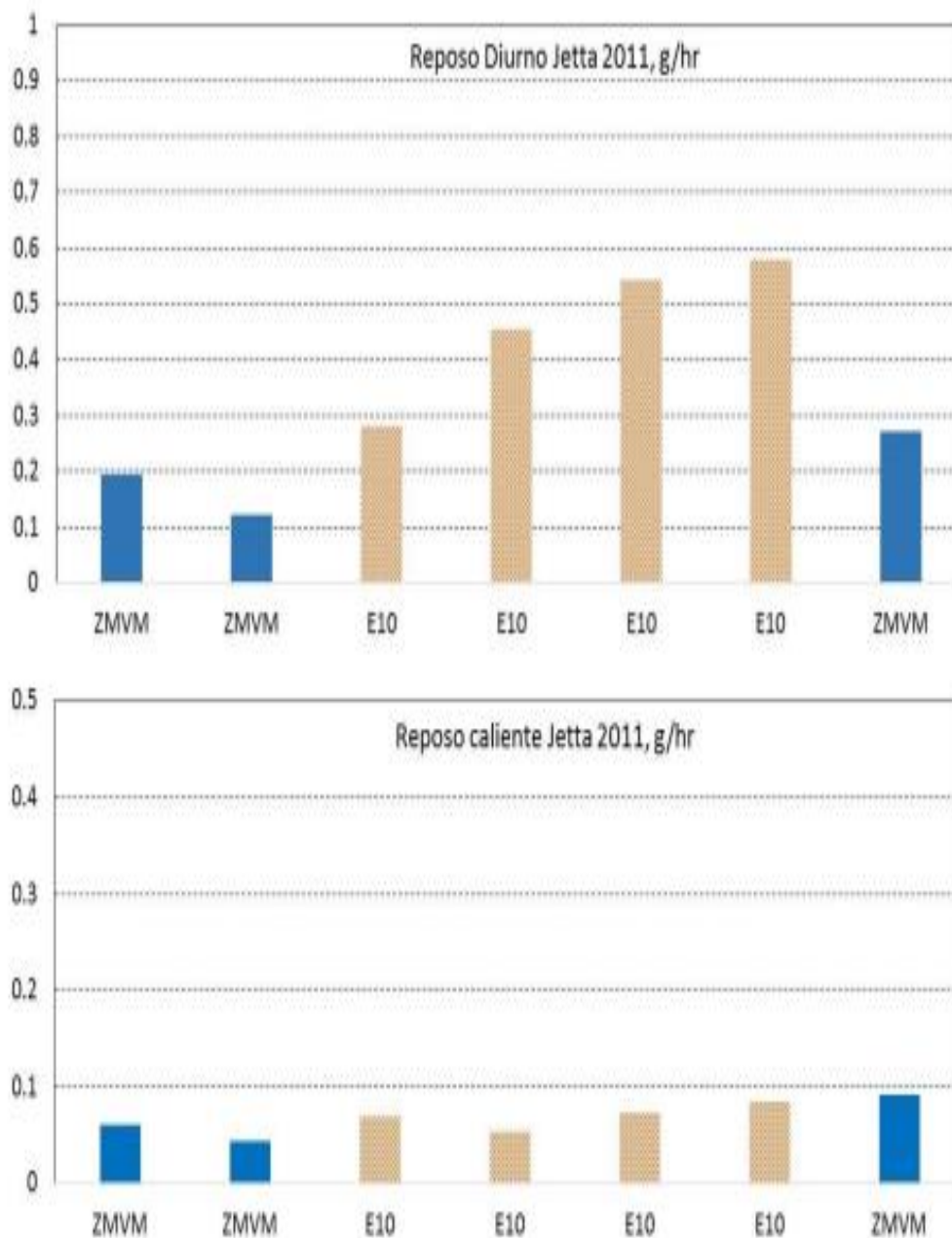
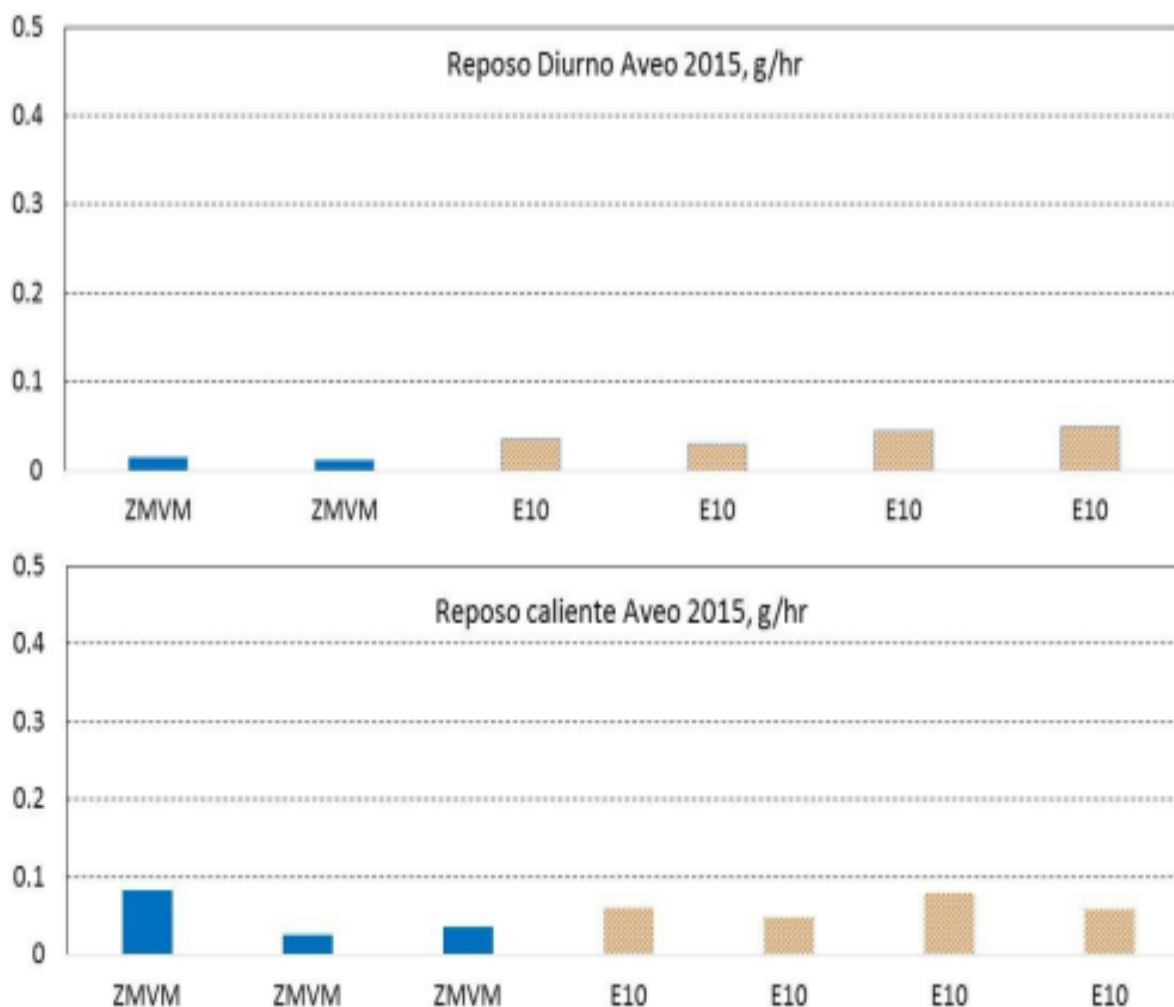


Figura 14. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas



Con base en resultados de estudios previos, es de esperarse que al comparar gasolinas con presiones de vapor similares, los factores de emisión se mantengan en magnitudes parecidas, sin embargo, las gráficas muestran que no hay una tendencia definida en el comportamiento de las emisiones, particularmente en lo concerniente a las emisiones de reposo diurno, con excepción del vehículo Jetta 2011 que muestra una clara diferencia entre ambas gasolinas.

En el Cuadro 7 se presentan los resultados promedio de la suma de la masa de hidrocarburos observada en las dos pruebas de medición en reposo, para cada uno de los eventos de

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

medición con cada gasolina, de acuerdo con lo que establece la Norma de emisiones, con excepción de los vehículos Ford Pick up y Town & Country, cuya medición corresponde exclusivamente a la medición de reposo caliente.

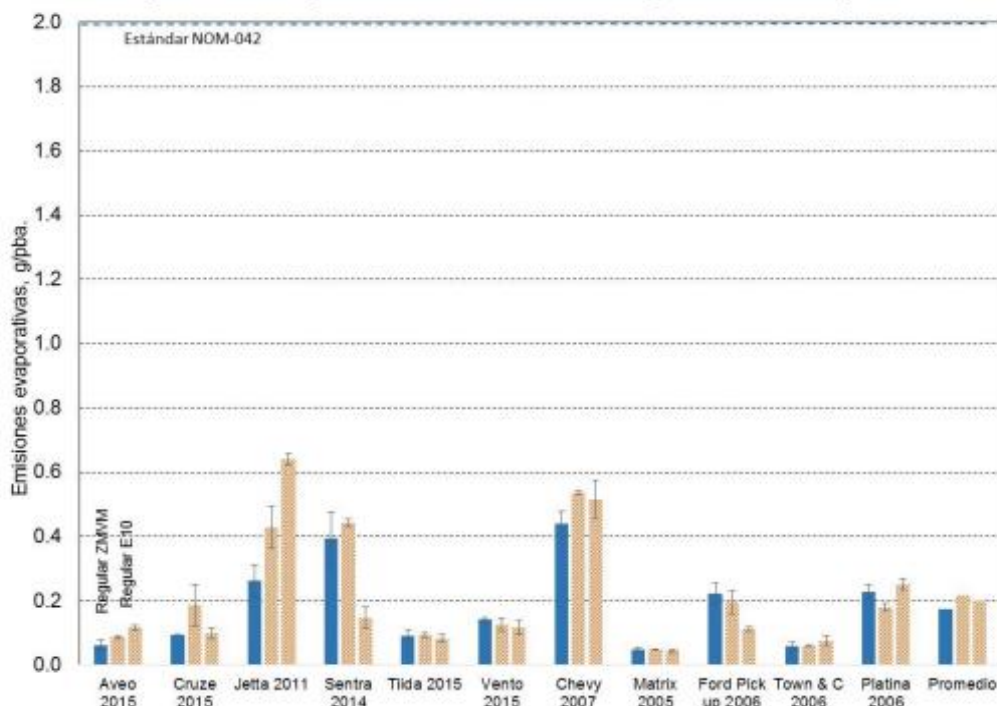
Cuadro 7. Comparación de factores de emisión por evaporación en reposo, g/prueba

Vehículo	Regular ZMVM	Regular E10 Efecto inmediato	Regular E10 Contacto continuo	Regular E10 Promedio
Chevrolet Aveo 2015	0.061	0.087	0.116	0.102
Chevrolet Cruze 2015	0.094	0.186	0.098	0.154
VW Jetta 2011	0.262	0.430	0.640	0.535
Nissan Sentra 2014	0.393	0.442	0.147	0.294
Nissan Tiida 2015	0.091	0.093	0.082	0.087
VW Vento 2015	0.143	0.126	0.117	0.122
Chevrolet Chevy 2007	0.441	0.536	0.516	0.536
Toyota Matrix 2005	0.049	0.048	0.044	0.046
Ford F-150 2006	0.222	0.195	0.112	0.162
Chrysler Town & C 2006	0.057	0.060	0.075	0.067
Nissan Platina 2006	0.227	0.180	0.252	0.216
	0.185	0.216	0.200	0.211

El promedio de las emisiones evaporativas muestra cierta tendencia a ser superior al utilizar la gasolina Regular E10, sin embargo, las diferencias analizadas estadísticamente no son significativas entre los dos combustibles. La Figura 15 describe el comportamiento observado en cada uno de los vehículos evaluados.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 15. Comparación de emisiones evaporativas en reposo



Los factores de emisión promedio de la evaporación estática en caliente son del orden de 0.185 gramos por hora de prueba para la gasolina Regular ZMM y 0.216 gramos para la gasolina E10. La dispersión en resultados, vinculados con el comportamiento propio de cada vehículo, la repetitividad de la prueba y sus bajas emisiones no permite inferir diferencias definidas entre las gasolinas utilizadas, lo cual puede ser consecuencia y consistente con la similitud en la presión de vapor de las gasolinas utilizadas.

Los resultados de los eventos de medición con la gasolina Regular E10, separados por un mes de contacto continuo con dicha gasolina, no muestran una tendencia definida entre los distintos vehículos, debido a que cuatro vehículos registran un aumento en las emisiones, tres van a la baja y los otros cuatro se mantienen prácticamente estables.

Por lo tanto, los resultados no aportan evidencia para establecer si el fenómeno de evaporación por permeabilidad es evidente y significativo para el promedio de los vehículos, en comparación con las emisiones evaporativas inherentes a los otros mecanismos de evaporación y las tecnologías disponibles en el país.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

De los resultados anteriores se infiere que para mantener niveles de emisión indistintos entre gasolinas formuladas con MTBE o con etanol, será importante que los productores consideren el diseño de la gasolina base para garantizar que la presión de vapor de la mezcla final se mantenga en magnitudes similares a las gasolinas actuales y dentro de las especificaciones de volatilidad

Sin embargo, deberá analizarse el impacto en la fórmula y el costo que ello implica. Se infiere además que si se ajusta la presión de vapor de la mezcla E10 en la misma magnitud de la gasolina Regular con volatilidad AA, actualmente en uso en las zonas críticas donde se pretende utilizar la E10, habría menor incertidumbre sobre el impacto que podría generar en las emisiones evaporativas.

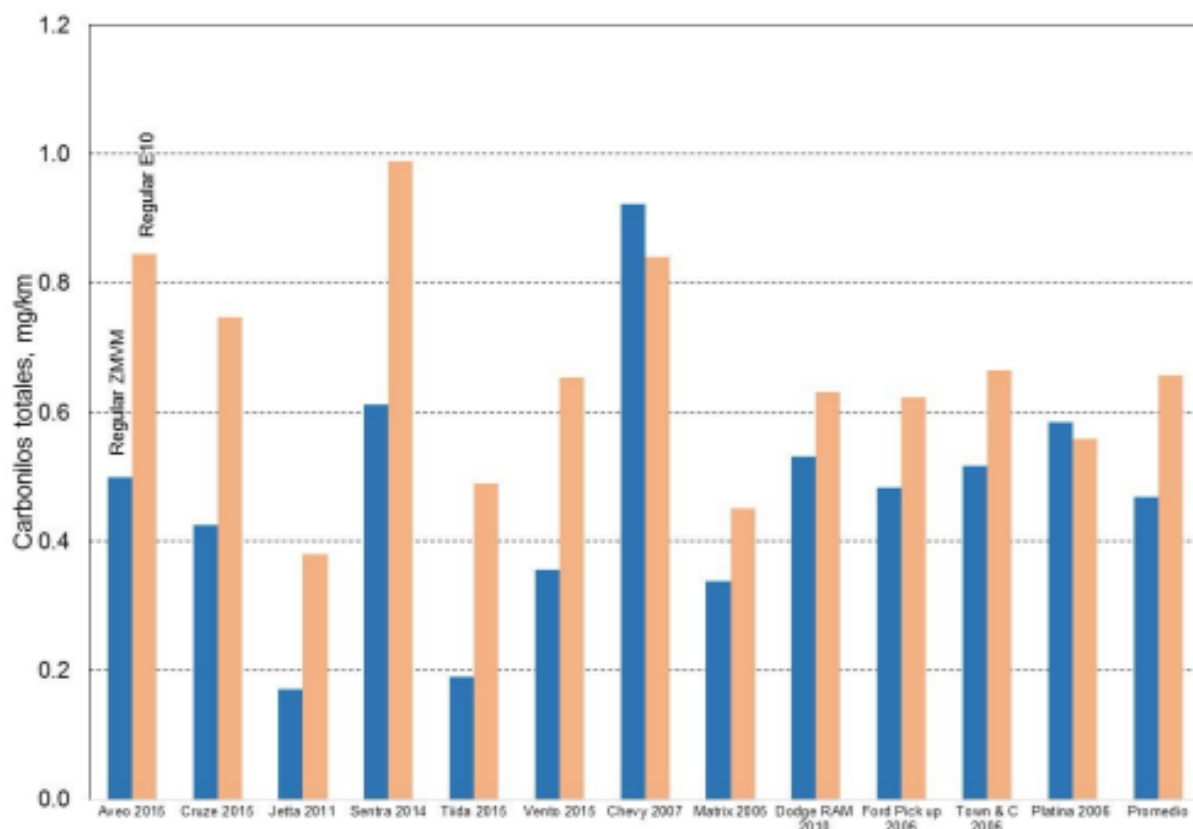
Comportamiento de las emisiones de compuestos carbonílicos.

Los compuestos carbonílicos comprenden los aldehídos y las cetonas. Son productos de la combustión incompleta de compuestos de carbono, como en este caso la gasolina y se encuentran comúnmente en las emisiones de escape. El principal aldehído observado en el aire es el formaldehído y en zonas urbanas se estima que el tránsito de vehículos tiene una importante contribución.

En las emisiones de los vehículos a gasolina se ha visto que los aldehídos representan entre el 2 y 4% de los hidrocarburos emitidos, y de ellos el formaldehído contribuye con cerca del 50%, el acetaldehído con el 25% y la acroleína con el 6%. Asimismo, es sabido que la emisión de compuestos carbonílicos aumenta con el uso de compuestos oxigenados, (Schauer et al, 2002).

En el análisis de las emisiones de aldehídos y cetonas, se identificaron y cuantificaron diez compuestos reportados por la USEPA como aquellos que comúnmente se encuentran presentes en las emisiones de escape de los automotores a gasolina. La Figura 16 compara los factores de emisión del total de carbonilos medidos en el laboratorio.

Figura 16. Emisión promedio de aldehídos y cetonas por el escape.



Se puede observar que la mayoría de los factores de emisión de los compuestos carbonílicos cuantificados se encuentran por debajo de un miligramo por kilómetro y son comparables con los niveles observados en vehículos de la misma tecnología, documentados en estudios realizados con anterioridad por la Institución, así como lo reportado en algunas referencias de la literatura relacionada con el tema.

En este caso, hay una tendencia en la mayoría de los vehículos a emitir una mayor cantidad de carbonilos con la gasolina Regular E10. La masa total de los diez compuestos cuantificados se incrementa en promedio 39%, debido principalmente a la contribución del formaldehído, el acetaldehído y la acetona.

En general las emisiones de formaldehído, acetaldehído y acetona, compuestos presentes en mayor concentración, guardan proporción con la masa de hidrocarburos totales emitidos por el escape, de acuerdo con lo que se percibe en las Figuras 17 y 18.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 17. Emisión de formaldehído en pruebas FTP-75 por vehículo.

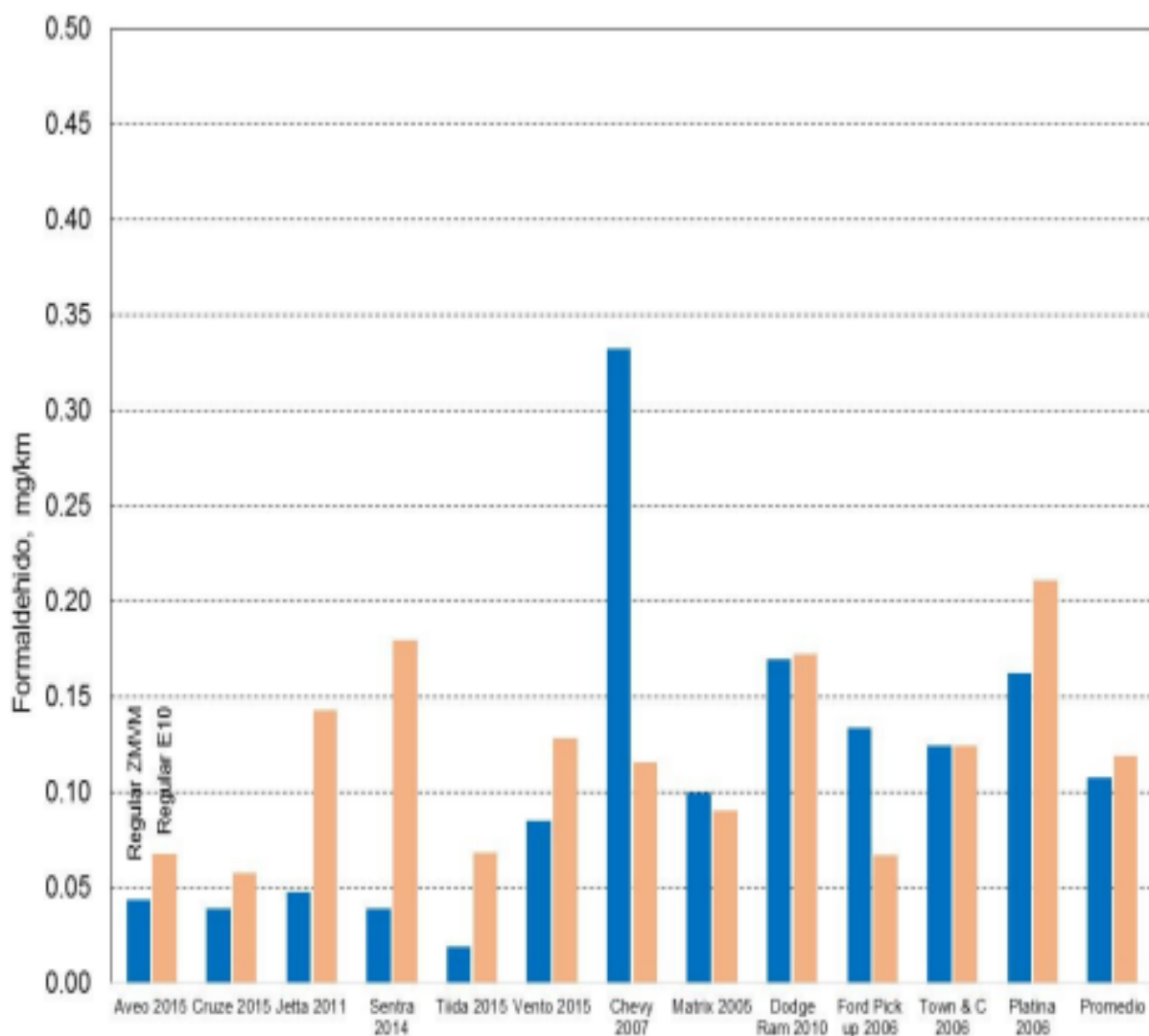
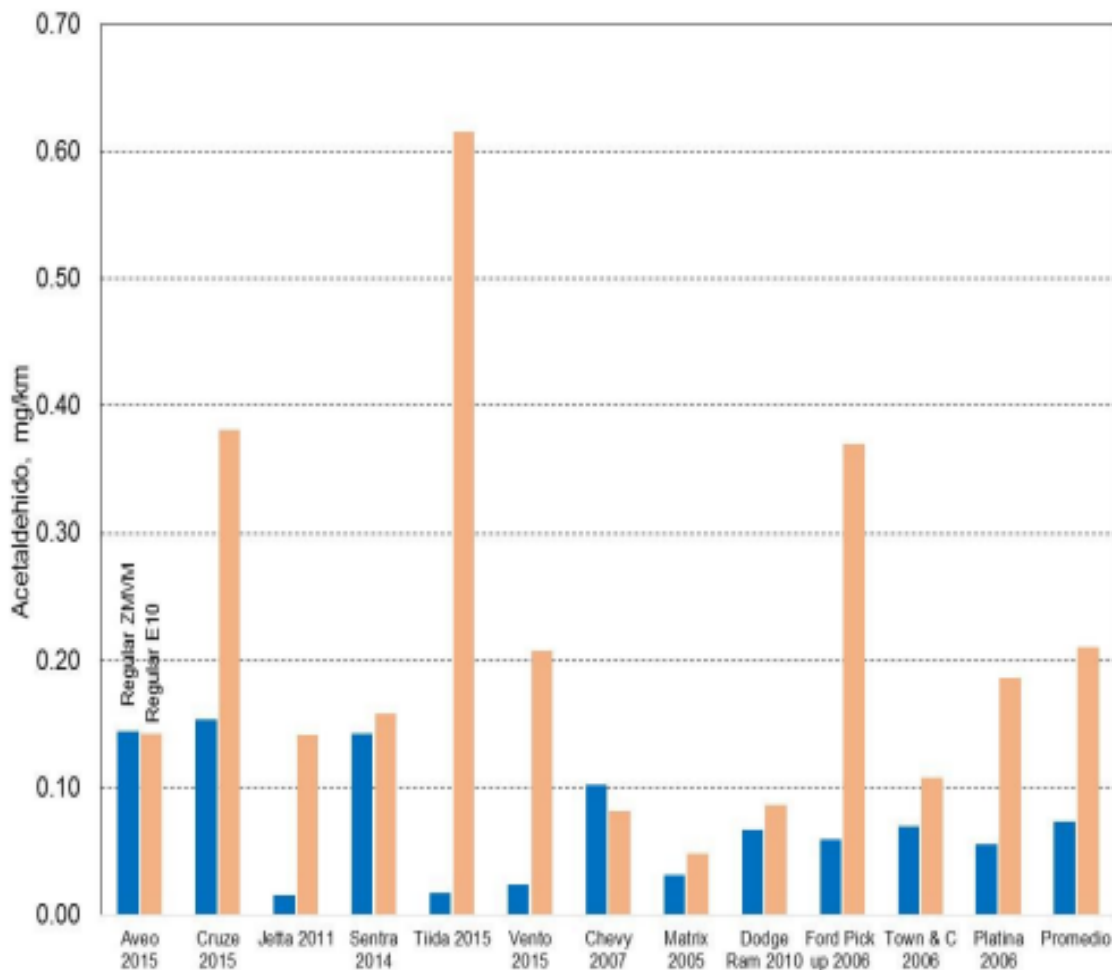


Figura 18. Emisión de acetaldehído en pruebas FTP-75 por vehículo.



Las emisiones de escape de los automóviles presentaron un incremento en el formaldehído de 10% y en el acetaldehído de 185% cuando utilizaron la gasolina con 10% volumen de etanol, como se ha venido observando sistemáticamente en estudios previos en México y en algunos otros laboratorios fuera del país, incluso en vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones.

Entre los distintos aldehídos identificados en el escape, las diferencias observadas son estadísticamente significativas para el acetaldehído.

Si bien es cierto que el incremento porcentual es considerable, resultará necesario evaluar el impacto que genera en el inventario de emisiones a la atmósfera, debido a que los carbonilos

son los compuestos con la menor contribución en el total de COV emitidos por las fuentes móviles, en comparación con los aromáticos.

Emisión de compuestos tóxicos.

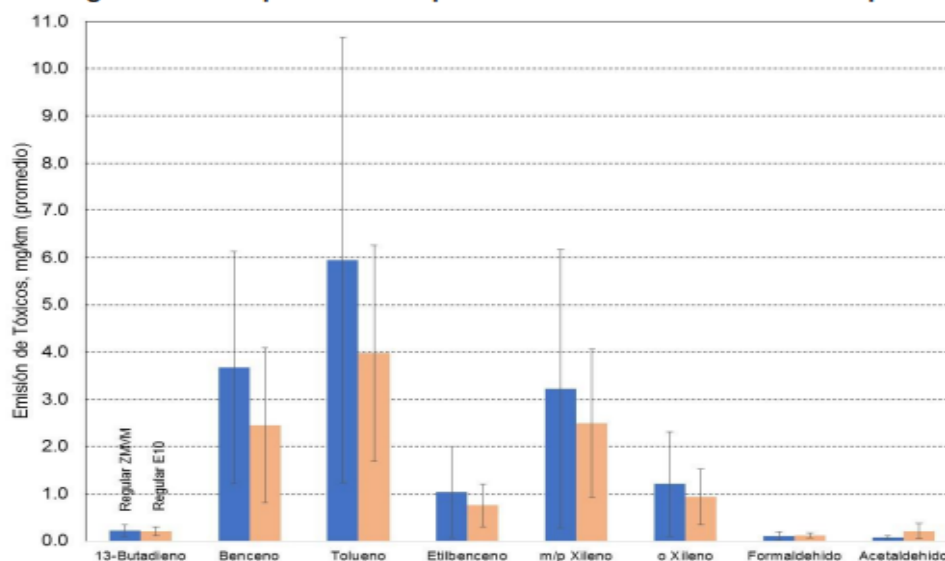
Los tóxicos en el aire comprenden un grupo diverso de contaminantes que, con suficiente exposición, se conoce o sospecha que causan efectos adversos en la salud humana, incluyendo cáncer, efectos en el desarrollo de órganos o tejidos, y daños en los sistemas inmunológico, neurológico, reproductivo o respiratorio. La USEPA estima que las fuentes móviles son responsables de cerca del 44% de las emisiones de compuestos tóxicos.

La legislación en EUA requiere que la USEPA regule los tóxicos provenientes de las fuentes móviles por medio de los combustibles, las emisiones, o ambos. La entidad ha señalado específicamente la necesidad de reducir las emisiones de benceno, 1,3 butadieno, formaldehído, acetaldehído, acroleína y los orgánicos policíclicos (HEI, 2007).

En las emisiones de escape se identificaron siete compuestos (acetaldehído, benceno, 1,3 butadieno, etil benceno, formaldehído, tolueno y xilenos) clasificados por la USEPA como tóxicos que emiten las fuentes móviles, Figura 19.

Sobresalen por su concentración los compuestos aromáticos como el benceno, tolueno y los xilenos, seguidos por el etil benceno, 1,3 butadieno, acetaldehído y formaldehído

Figura 19. Principales tóxicos presentes en las emisiones de escape.



Se ha observado experimentalmente que la propensión a emitir menos o más compuestos aromáticos considerados como tóxicos dependerán de la fórmula de la gasolina.

Es importante notar que debido a que la gasolina Regular E10 en su composición presenta un menor contenido de aromáticos, se infiere que el comportamiento promedio en las emisiones podría tener su origen en la composición del combustible.

Sin embargo, el caso contrario se observa con el comportamiento promedio de los tóxicos presentes en las emisiones evaporativas, (Figura 20) debido a que no presentan correlación con la composición de la gasolina.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por el escape incluyen un número elevado de especies. Algunas de ellas forman parte de la gasolina y otras se generan durante las reacciones de combustión. La mayoría de las estrategias para el control de las emisiones pretenden mitigar el total de hidrocarburos sin importar la química particular de cada uno de los compuestos emitidos.

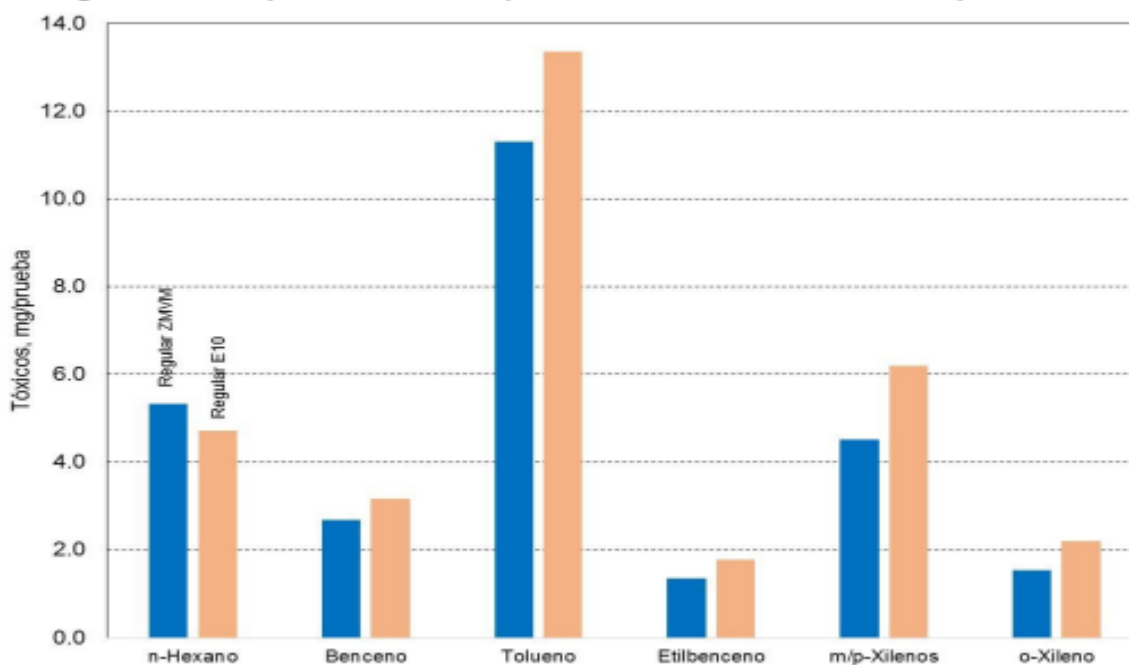
Especiación de emisiones y formación potencial de ozono.

Sin embargo, hoy en día se considera indispensable diferenciar entre los COV la reactividad particular de cada uno de ellos y su propensión a la formación de ozono. A las autoridades ambientales les interesa identificarlas y cuantificarlas con el propósito de evaluar el impacto de los cambios en la composición y uso de otros componentes en la gasolina.

Para calificar el impacto asociado al uso de gasolinas con diferencias en la composición se identificaron y cuantificaron los hidrocarburos de C₁ hasta C₁₂ presentes en las emisiones de escape y evaporativas.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 20. Compuestos tóxicos presentes en las emisiones evaporativas.



Las diferentes especies de los gases orgánicos, a excepción de metano (NMOG), exhiben distinta propensión a promover la formación de ozono. La formación potencial de ozono (FPO) y la reactividad específica de las emisiones de escape son los factores que determinan el impacto ambiental del par vehículo-combustible.

Por lo tanto, para la medición de FPO es necesario tener una descripción detallada de los compuestos orgánicos emitidos por los autos. Mediante el sistema de concentración criogénica acoplado a cromatografía de gases, se identificaron aproximadamente 160 especies en cada una de las muestras analizadas.

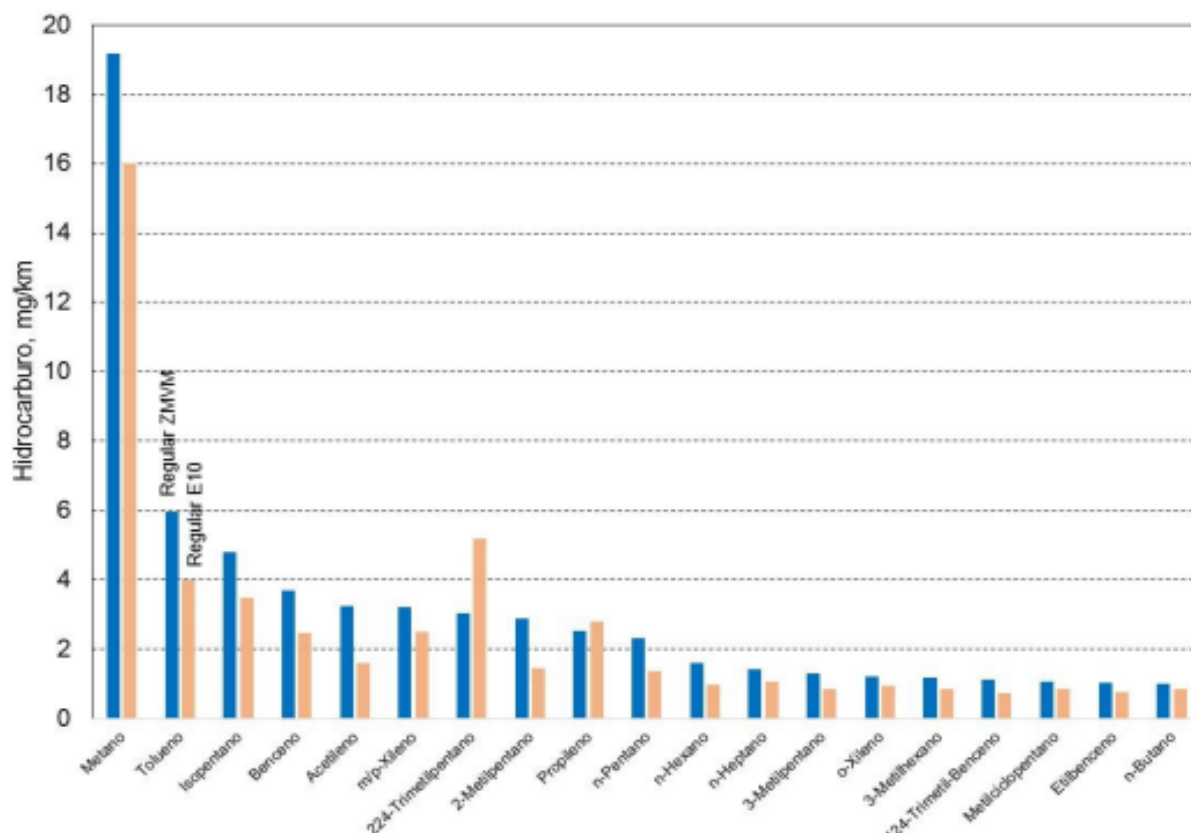
En el análisis de las especies emitidas, se consideran las emisiones ponderadas de la prueba FTP-75. Con los factores de emisión de cada hidrocarburo, reportados en mg/km o mg/prueba, se estimó el potencial de formación de ozono de cada par vehículo-combustible, con la finalidad de evaluar su posible impacto en la calidad del aire.

De los 160 compuestos observados en el análisis de las emisiones de escape, sobresalen en promedio 20 especies en alta concentración. Dichos compuestos presentan un comportamiento

que es característico en la mayoría de los automotores de reciente tecnología y que también ha sido observada en otros estudios internacionales.

En la Figura 21 se presenta el promedio de los hidrocarburos que predominan en la emisión de escape de los vehículos probados.

Figura 21. Especies presentes en mayor concentración en las emisiones de escape.



Los patrones emisión promedio en los 20 compuestos con mayor concentración son similares para las dos gasolinas, aunque resalta la tendencia de las emisiones con la gasolina Regular E10 a tener una menor emisión de aromáticos. En vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones predomina la emisión de metano, que aunque prácticamente no es reactivo, sí contribuye en la emisión de gases de efecto invernadero.

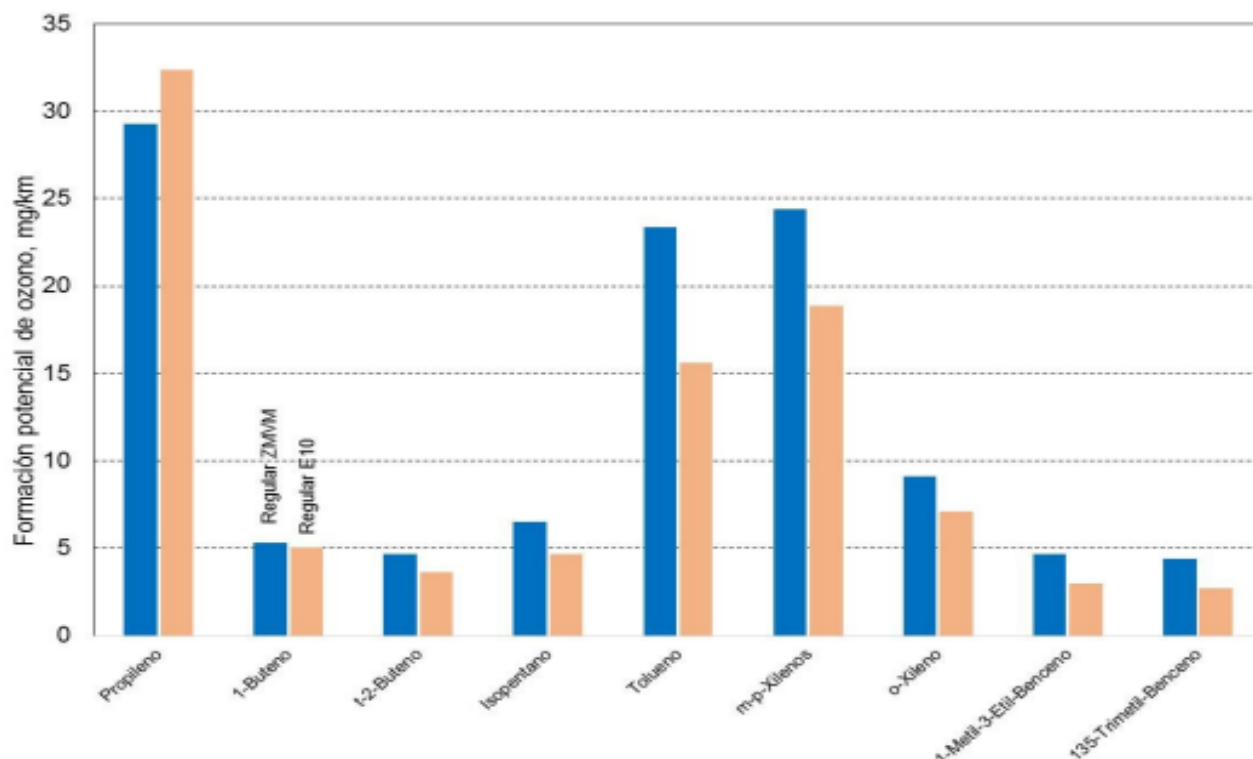
Respecto a los compuestos con factores de emisión más altos sobresalen; entre las parafinas el isopentano y el trimetil pentano; el tolueno, el benceno y los xilenos entre los aromáticos, que además de ser reactivos son considerados como compuestos tóxicos; entre las olefinas destaca

la presencia de propileno. En todos los automóviles se tiene una contribución importante de aromáticos como el benceno, tolueno y xilenos, de ahí la importancia de regular la concentración de aromáticos en las gasolinas. La presencia de los compuestos señalados se deriva en algunos casos de la composición de la gasolina, los cuales no son quemados en el proceso de combustión, en tanto que otros se producen durante el mismo fenómeno.

Estudios realizados en otros países muestran un comportamiento similar en la presencia de los mismos compuestos, Para cuantificar el potencial de formación de ozono de las emisiones de cada par vehículo combustible, se aplicó la metodología de Carter, la cual consiste en multiplicar la masa del compuesto identificado por su índice de reactividad.

Su importancia reside en el análisis de la relación que puede tener la composición de la gasolina con las emisiones y su potencial de formación de ozono, estimando el impacto que tendría en la atmósfera. La Figura 22 muestra comparativamente los 10 hidrocarburos que más contribuyen por su reactividad en la formación potencial de ozono.

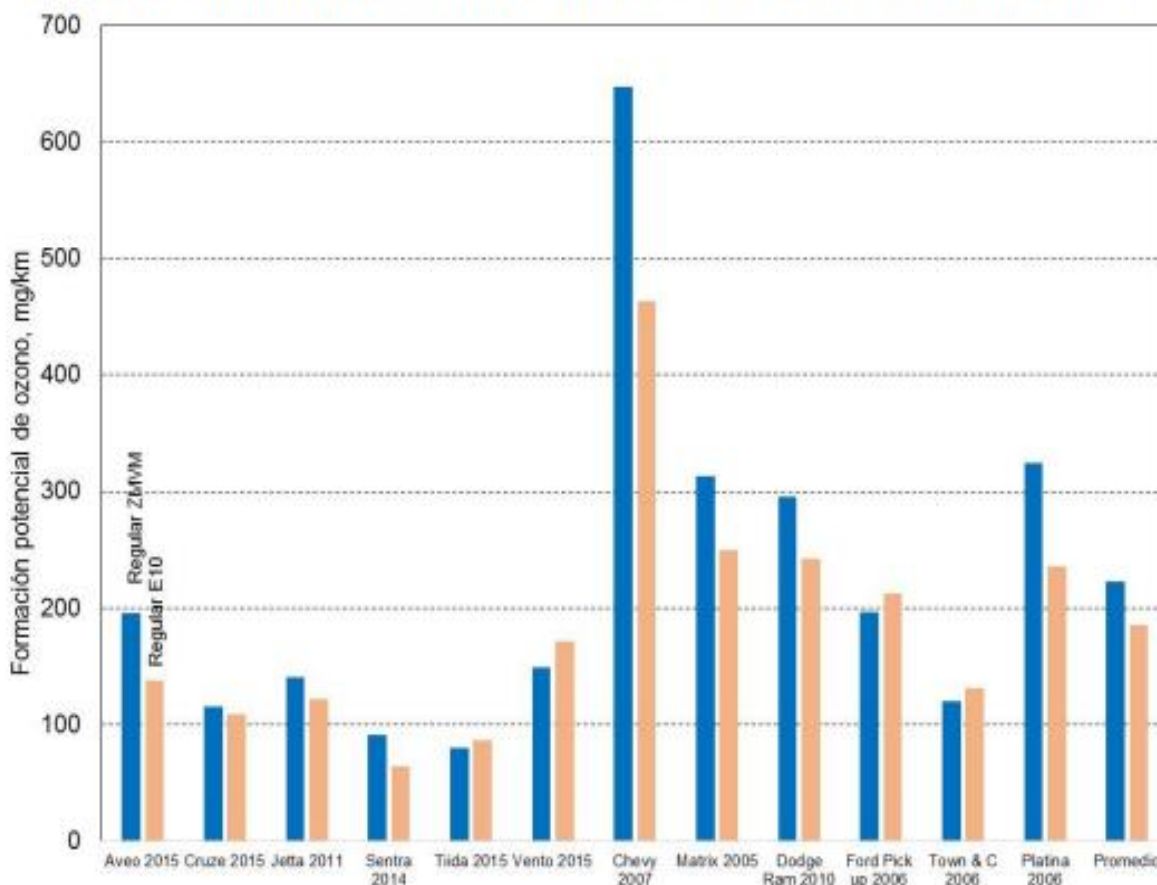
Figura 22. Especies con mayor contribución en la potencialidad a formar ozono.



En el caso de las emisiones de escape, exceptuando cuatro vehículos que presentan una tendencia a formar más ozono con la gasolina E10, el resto mantiene una propensión a reducir

la formación potencial de ozono, predominando éstos en el promedio, como se observa en la Figura 23.

Figura 23. Formación potencial de ozono de los COV emitidos por el escape.



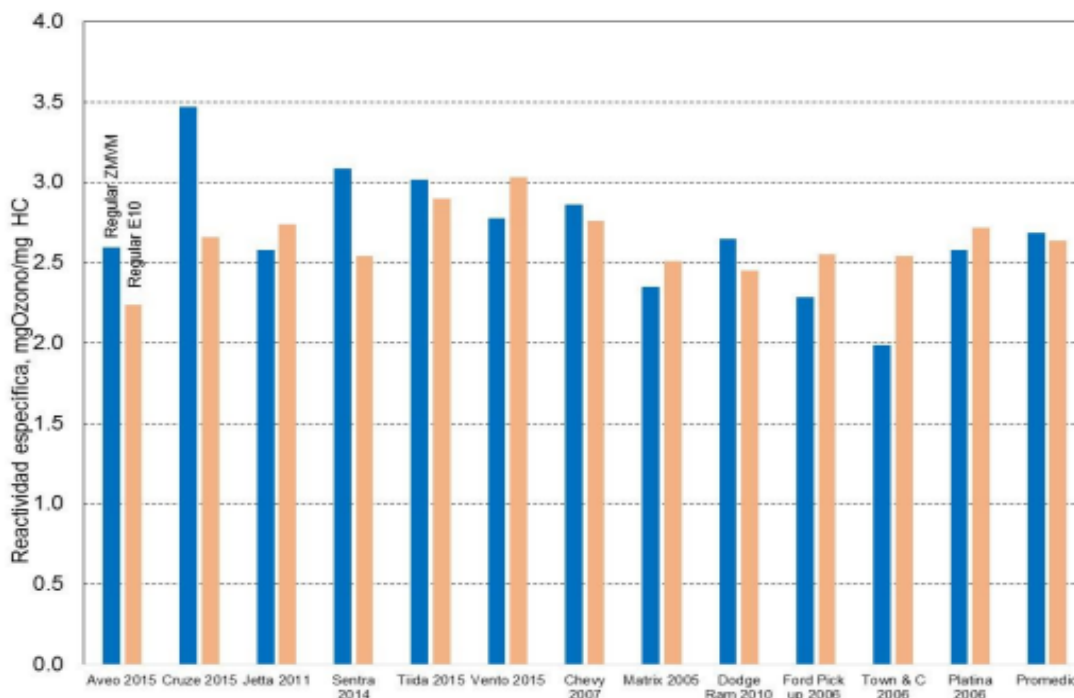
Si los compuestos que predominan en concentración en el escape son similares para los distintos vehículos, las diferencias observadas en la formación potencial de ozono se atribuyen principalmente a la masa total de hidrocarburos emitida por cada vehículo, por lo que se suele calificar la reactividad de las emisiones de cada gasolina al normalizarlas respecto a la masa total de COV emitidos, denominada Reactividad Específica (Owen, 1995), Figura 24.

En el análisis estadístico de la potencialidad de las emisiones a formar ozono, se observa que la diferencia promedio entre ambas gasolinas es significativa, en tanto que para la reactividad específica no se tiene evidencia de que se sean estadísticamente diferentes.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

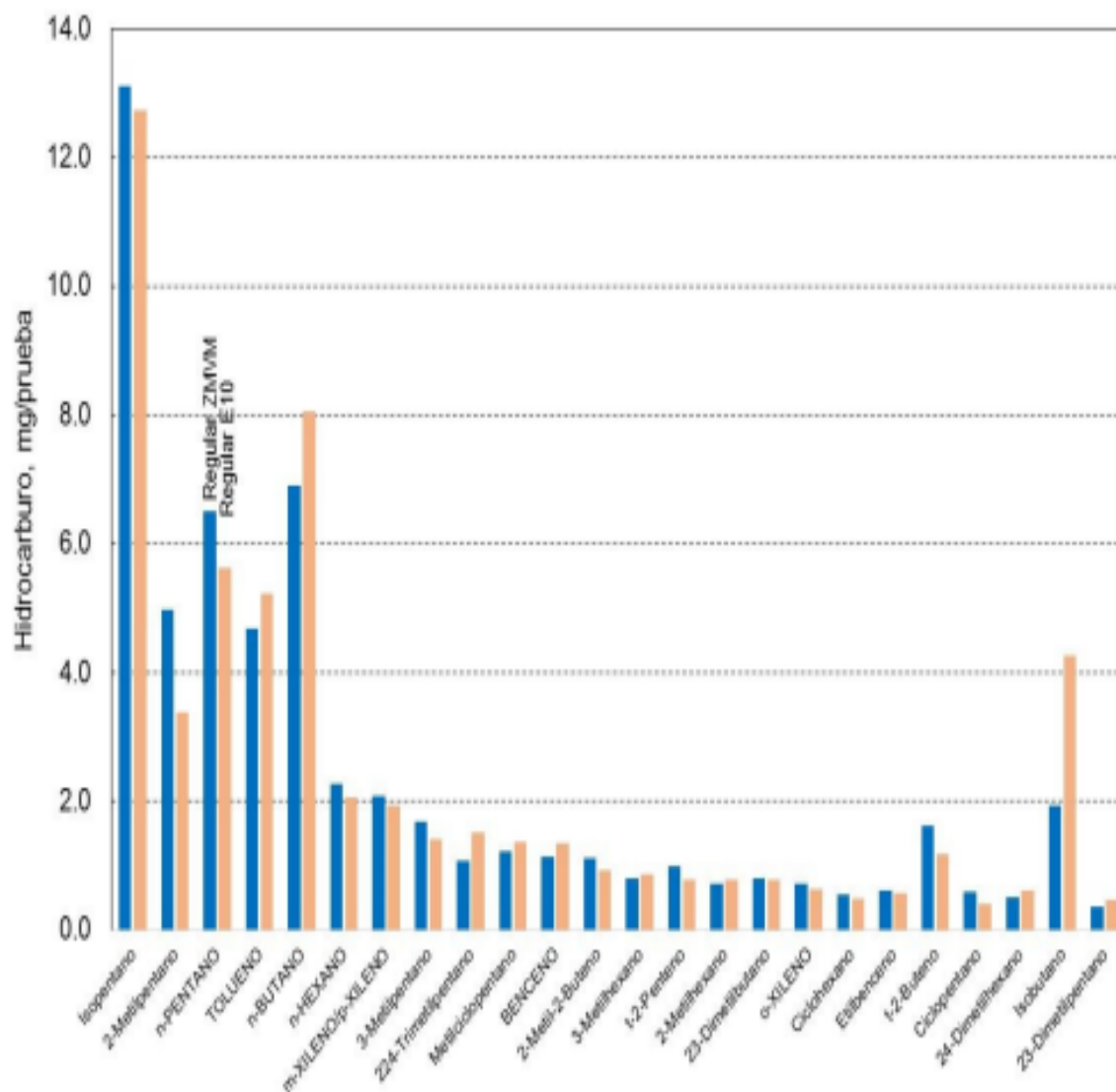
En la especiación de las emisiones evaporativas sobresalen por su concentración 25 hidrocarburos en todos los vehículos analizados. Es importante resaltar la diferencia en concentración de los compuestos que se evaporan con mayor facilidad, lo cual está relacionado con la composición de cada gasolina, Figura 25.

Figura 24. Reactividad específica de las emisiones de COV por el escape.



Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

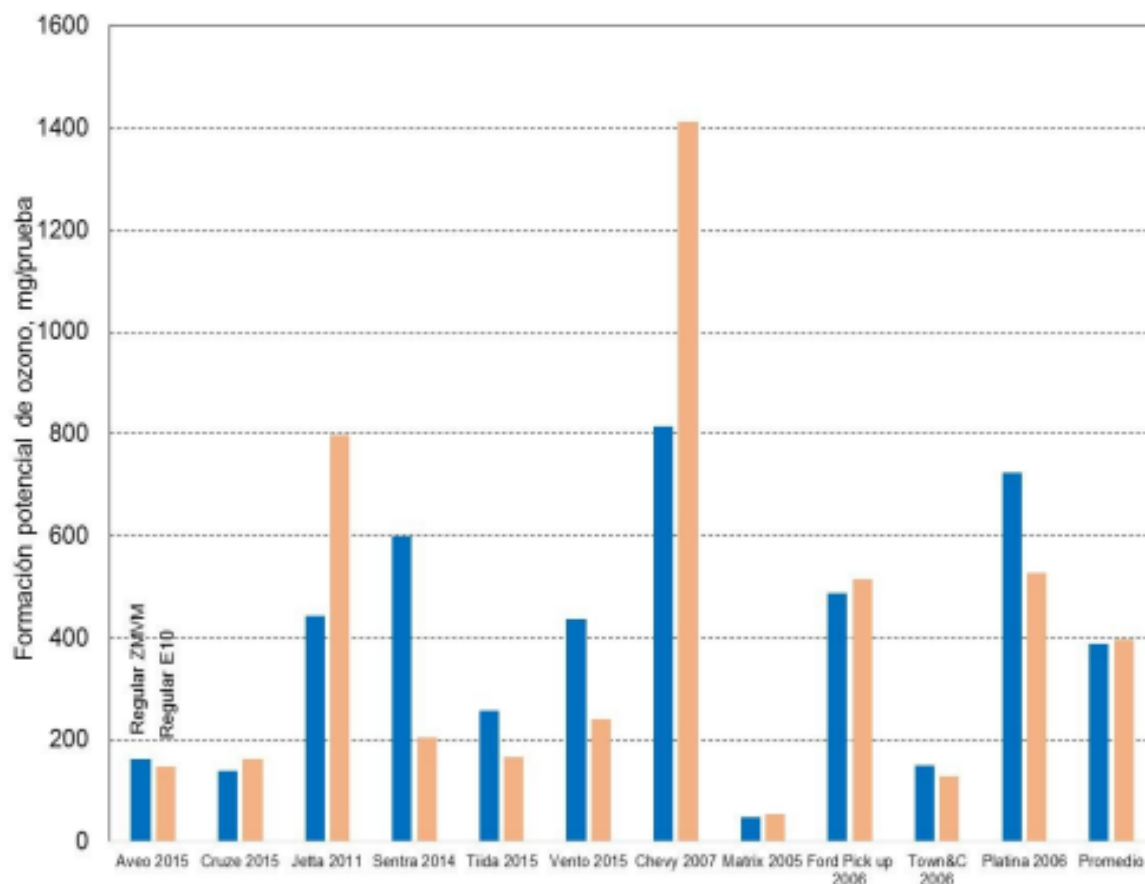
Figura 25. Especies presentes en mayor concentración en las emisiones evaporativas



Respecto a la formación potencial de ozono de los hidrocarburos presentes en la emisión por evaporación, en la Figura 26 se presenta la comparación de combustibles para cada vehículo. Al igual que sucede con la masa total de hidrocarburos emitida, no se observan diferencias significativas entre ambos combustibles.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Figura 26. Formación potencial de ozono de los compuestos orgánicos volátiles emitidos por evaporación en cada vehículo.



Los datos de las emisiones de tóxicos y la estimación del potencial de formación de ozono para las emisiones vehiculares de escape fueron analizados para determinar si existen diferencias significativas entre los vehículos al utilizar la gasolina Regular ZMVM y la gasolina Regular E10.

Los datos fueron transformados (Ln) para cumplir con la distribución normal que se requiere en la prueba t de muestras dependientes. Esta prueba estadística evalúa las diferencias de los promedios entre los grupos y es adecuada para muestras pequeñas, incluso con $N < 10$.

La estadística descriptiva de las variables analizadas se presenta en el Cuadro 8, en la que destaca que los estadísticos calculados para la emisión de carbonilos totales y acetaldehído son superiores para la gasolina E10; mientras que las emisiones de formaldehído mostraron diferencias sutiles, ya que los valores mínimo, percentil 25, promedio y mediana fueron mayores

para los vehículos con E10, pero a partir del percentil 75 (P75) y el máximo fueron mayores en los autos con Regular ZMVM.

Finalmente, el potencial de formación de ozono (medido con los valores de Carter) fue mayor para los autos que utilizaron Regular ZMVM en todos los casos exceptuando el percentil 25, aunque la diferencia es pequeña.

Cuadro 8. Estadística descriptiva de las emisiones vehiculares.

Contaminante	Gasolina	N	Promedio	Mediana	Mínimo	P25	P75	Máximo	Desv est.
Carbonilos totales	ZMVM	13	0.47	0.50	0.17	0.36	0.53	0.92	0.19
	E10	13	0.64	0.63	0.38	0.49	0.75	0.99	0.18
Formaldehído	ZMVM	13	0.11	0.10	0.02	0.04	0.15	0.33	0.08
	E10	13	0.12	0.12	0.06	0.07	0.14	0.21	0.05
Acetaldehído	ZMVM	13	0.08	0.07	0.02	0.03	0.12	0.15	0.05
	E10	13	0.20	0.14	0.05	0.09	0.21	0.62	0.16
Potencial formación O ₃	ZMVM	13	218.39	171.52	80.00	120.24	295.54	647.00	152.61
	E10	13	183.01	154.06	63.65	122.28	235.42	463.31	103.51

Los resultados de la prueba t confirmaron las diferencias observadas entre las emisiones de los vehículos con gasolina ZMVM con respecto a las de los vehículos con E10. Se observó un mayor potencial de formación de ozono para los autos con gasolina Regular ZMVM.

En el caso de los carbonilos totales y del acetaldehído se encontró una mayor emisión de los vehículos con Regular E10, también con alta probabilidad. No se encontraron diferencias significativas en las emisiones de formaldehído, con una probabilidad de 32% (Cuadro 9).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 9. Resultados de la prueba t para las emisiones de contaminantes y del potencial de formación de ozono

Contaminante	Gasolina	promedio	Desviación estándar	N	Diferencia entre promedios	desv std de las diferencias	t	p
Carbonilos totales	ZMVM	0.47	0.19					
	E10	0.64	0.18	12	-0.17*	0.16	-3.71	0.01
Formaldehído	ZMVM	0.11	0.08					
	E10	0.12	0.05	12	-0.01	0.05	-0.42	0.68
Acetaldehído	ZMVM	0.08	0.05					
	E10	0.20	0.16	12	-0.12*	0.13	-3.47	0.01
Potencial a la formación de ozono	ZMVM	218.39	152.61					
	E10	183.01	103.51	12	35.38*	56.14	2.27	0.04

**Diferencias significativas*

Impacto en el rendimiento de combustible.

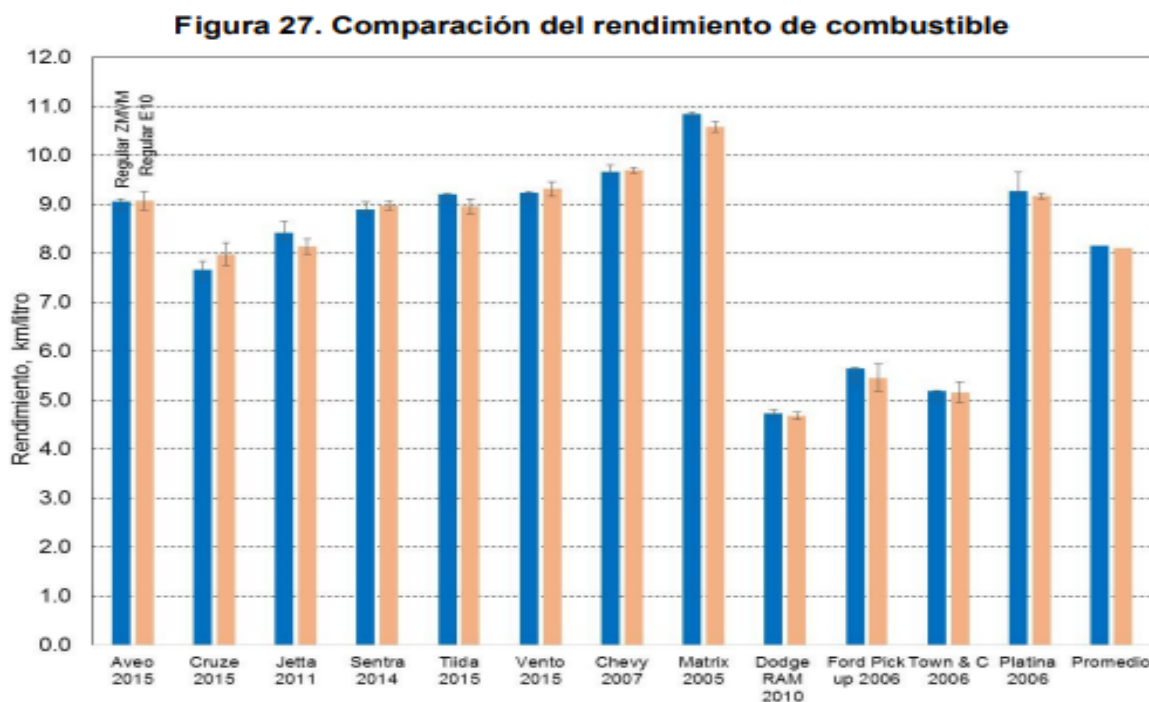
Se determinó el rendimiento de combustible en las pruebas de laboratorio FTP-75 mediante balance de carbono. El algoritmo de cálculo del sistema del laboratorio calcula el rendimiento mediante el balance del carbono que se incorpora con la gasolina y el que se emite en los gases de escape como hidrocarburos no quemados, CO y CO₂.

Para estimar el carbono en el combustible se determina a cada gasolina el peso específico y la fracción de carbono, particularmente cuando se incorporan alcoholes, los cuales pueden modificar la densidad y el contenido de carbono, como en el caso del etanol. Las diferencias en el rendimiento de combustible son menores a +/-3% en cualquiera de los vehículos y prácticamente no observan diferencias entre uno u otro combustible.

Al realizar el análisis estadístico de los resultados, se infiere que no hay diferencia significativa en el rendimiento de combustible entre ambas gasolinas, conforme a lo que se describe en la prueba estadística del Cuadro 6. Con base en los resultados se deduce que las diferencias en densidad, contenido energético y contenido de carbono que genera la incorporación de etanol a la gasolina no influyeron de manera significativa en el rendimiento de combustible, aun cuando el contenido de oxígeno equivalente alcanza aproximadamente 3.7% peso.

Asimismo, el operador de los vehículos en las pruebas de laboratorio no percibió diferencias notorias en la manejabilidad con los dos combustibles durante la conducción de los vehículos en el dinamómetro.

La Figura 27 incluye los resultados de rendimiento de combustible en kilómetros por litro para ambas gasolinas evaluadas.



Estimación de las emisiones con los modelos de emisiones.

Con el empleo del modelo Complex Fase II, el cual se utiliza en EUA para evaluar las propiedades de las gasolinas reformuladas que se consumen en zonas con problemas de ozono, disponible en la página de la USEPA, se estimó el cambio porcentual en las emisiones, al comparar los factores de emisión de gasolinas Candidato que tuvieran las propiedades de las gasolinas Regular ZMM y Regular E10, de acuerdo con el Cuadro 10.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 10. Propiedades de las gasolinas, usadas en el Complex

ESPECIFICATION	Regular ZMVM	Regular E10
OXYGEN, WT%	2.0	3.7
SULFUR, PPM	10.2	3.4
RVP, PSI	7.9	8.1
E200, VOL%	52.0	46.0
E300, VOL%	87.0	87.0
AROMATICS, VOL%	22.9	18.6
OLEFINS, VOL%	7.0	3.3
BENZENE, VOL%	0.69	0.55

Si los vehículos con la tecnología considerada en el modelo Complex utilizaran la gasolina Regular E10 en lugar de la gasolina Regular ZMVM, se estima que las emisiones de compuestos orgánicos volátiles aumentarían tanto en el escape como en la evaporación en promedio 3.3%.

Los óxidos de nitrógeno disminuirían 2.9%, en tanto que la masa de los 5 contaminantes tóxicos considerados se incrementaría en 0.8%. De acuerdo con el Complex, las emisiones de benceno serían menores para una gasolina de las características de la Regular E10 probada, pero las emisiones de acetaldehído aumentarían 177%, de acuerdo con los resultados del Cuadro 11

Cuadro 11. Estimación de factores de emisión con el Complex

POLLUTANT, MG/MILE	Regular ZMVM	Regular E10	Cambio, %
VOC EXHAUST	755.99	769.68	1.8
VOC EVAPORATIVE	425.69	450.76	5.9
TOTAL VOC	1181.68	1220.44	3.3
NOx	1147.75	1114.14	-2.9
TOXICS			
EXHAUST			
BENZENE	29.30	24.07	-17.9
ACETALDEHYDE	3.75	10.38	176.7
FORMALDEHYDE	11.33	11.41	0.7
BUTADIENE	7.24	6.38	-11.9
POLYCYCLICS	2.54	2.58	1.8
SUBTOTAL	54.17	54.81	1.2
BENZENE EVAP.	2.13	1.93	-9.4
TOTAL TOXICS	56.29	56.74	0.8

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Por otra parte, se evaluó también el comportamiento que se esperaría al evaluar la gasolina Regular E10 respecto de la gasolina Regular ZMVM, aplicando el modelo **PREDGASOL**® desarrollado en el IMP, para un parque vehicular donde predominan los vehículos del estrato tecnológico del año-modelo 2004 al 2009. Las propiedades utilizadas son prácticamente las mismas, con excepción de la temperatura del 90% de destilación, (Cuadro 12).

Cuadro 12. Propiedades de las gasolinas, usadas en el *PREDGASOL*®

Propiedad	Regular ZMVM	Regular E10
Oxígeno, % peso	2.0	3.7
Azufre, ppm	10.2	3.4
PVR, lb/plg2	7.9	8.1
T90, C	87.0	87.0
Aromáticos, % vol	22.9	18.6
Olefinas, % vol	7.0	3.3
Benceno, % vol	0.69	0.55

En el caso del modelo **PREDGASOL**® se estima que al utilizar una gasolina con las propiedades de la gasolina Regular E10, las emisiones de CO serían menores en un 8%. La emisión de hidrocarburos totales disminuiría 2.4% y los óxidos de nitrógeno tendrían un incremento de 0.5%.

Respecto de los compuestos tóxicos que se emiten por el escape, al igual que con el modelo Complex, se estima que las emisiones de acetaldehído aumentarían en 127%, aunque de forma similar se estima que el 1,3 butadieno y el benceno disminuirían alrededor de 11% cada uno, (Cuadro 13).

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

Cuadro 13. Estimación de factores de emisión con el *PREDGASOL*®

Contaminante, mg/km	Regular ZMVM	Regular E10	Cambio, %
CO	5830	5340	-8.4
HC Escape	510.00	480.00	-5.9
HC Evaporativas	310.00	320.00	3.2
HC TOTAL	820.00	800.00	-2.4
NOx	200.00	201.00	0.5
Tóxicos escape			
Benceno	13.06	11.58	-11.3
Acetaldehído	1.69	3.83	126.6
Formaldehído	5.20	4.37	-16.0
1,3 Butadieno	0.74	0.66	-10.8
Tóxicos totales	20.68	20.44	-1.2

Si analizamos los cambios que se esperarían con ambos modelos de estimación de emisiones, es evidente que en ambos casos se prevén diferencias discretas en las emisiones reguladas y que en cierta forma corresponden con lo observado experimentalmente en este estudio.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

La figura siguiente muestra los resultados del Predgasol al evaluar la gasolina E10 empleando como referencia la de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Los valores negativos indican una mejoría de la gasolina con etanol respecto a la Regular


INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

PREDGASOL®: MODELO DE EVALUACIÓN DE LAS ESPECIFICACIONES EN FUNCIÓN DE LAS EMISIONES									
CONTAMINANTE	GRUPO TECNOLÓGICO				Promedio ponderado	Seleccione la gasolina de REFERENCIA que corresponde a la zona crítica de la NOM-016-CFE-2016 e ingrese las propiedades de la gasolina CANDIDATO.			
	GT1	GT2	GT3	GT4		PROPIEDAD	CANDIDATO E10	REFERENCIA ZMVM	
CO									
REFERENCIA, g/km	35.40	3.85	1.85	0.89	5.83				
CANDIDATO, g/km	32.27	3.56	1.71	0.82	5.34				
Cambio porcentual	-8.8	-7.6	-7.3	-8.0	-8.4				
HC Escape									
REFERENCIA, g/km	2.39	0.359	0.069	0.051	0.73				
CANDIDATO, g/km	2.19	0.346	0.068	0.047	0.67				
Cambio porcentual	-8.7	-3.5	-0.5	-8.3	-7.4				
HC Evaporativas									
REFERENCIA, g/km	0.83	0.26	0.21	0.18	0.27				
CANDIDATO, g/km	0.85	0.27	0.21	0.19	0.28				
Cambio porcentual	2.9	2.6	2.6	2.6	2.7				
HC Totales									
REFERENCIA, g/km	3.22	0.62	0.27	0.23	1.00				
CANDIDATO, g/km	3.04	0.61	0.28	0.23	0.95				
Cambio porcentual	-5.7	-0.9	1.8	0.2	-4.7				
NOx									
REFERENCIA, g/km	1.77	0.239	0.049	0.044	0.22				
CANDIDATO, g/km	1.83	0.237	0.046	0.041	0.22				
Cambio porcentual	3.2	-0.8	-5.8	-7.2	0.8				
BENCENO Escape									
REFERENCIA, mg/km	51.72	11.66	2.88	2.44	13.24				
CANDIDATO, mg/km	45.51	9.79	2.45	2.12	11.48				
Cambio porcentual	-12.0	-16.1	-15.0	-13.1	-13.3				
1,3 BUTADIENO									
REFERENCIA, mg/km	6.81	1.30	0.40	0.16	1.63				
CANDIDATO, mg/km	6.00	1.14	0.39	0.15	1.45				
Cambio porcentual	-11.9	-12.7	-2.6	-7.5	-11.4				
FORMALDEHIDO									
REFERENCIA, mg/km	15.65	3.13	1.01	0.64	3.89				
CANDIDATO, mg/km	12.77	2.95	0.79	0.50	3.28				
REDUCCIÓN, %	-18.4	-5.7	-21.5	-22.2	-15.7				
ACETALDEHIDO									
REFERENCIA, mg/km	6.92	1.25	0.50	0.38	1.72				
CANDIDATO, mg/km	12.68	3.64	1.42	1.26	3.85				
Cambio porcentual	83.4	191.9	183.8	231.8	123.9				
Tóxicos totales (Escape)									
REFERENCIA, mg/km	81.1	17.3	4.8	3.6	20.49				
CANDIDATO, mg/km	77.0	17.5	5.0	4.0	20.06				
Cambio porcentual	-5.1	1.0	5.4	11.2	-2.1				
Tóxicidad potencial ponderada									
REFERENCIA	16.3	3.4	0.9	0.6	4.05				
CANDIDATO	14.4	3.0	0.9	0.5	3.57				
Cambio porcentual	-11.5	-13.3	-8.3	-9.5	-11.7				

GT1: Vehículos sin control de emisiones, 1990 y anteriores
 GT2: Vehículos año-modelo 1993-2000
 GT3: Vehículos año-modelo 2001-2006
 GT4: Vehículos año-modelo 2007-2015

© 2018 Instituto Mexicano del Petróleo. Todos los derechos reservados

En el caso de la evaluación de emisiones de los compuestos tóxicos, ambos estiman una reducción de la emisión de benceno por el escape, como lo observado en promedio con los vehículos evaluados. Experimentalmente y mediante el uso de los modelos, se estima invariablemente que la presencia de etanol favorece la emisión de acetaldehído. Respecto del cambio estimado en las emisiones evaporativas, ambos modelos estiman que podrían

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

incrementarse en magnitudes similares, vinculado entre otros factores con la diferencia de 0.2 lb/plg² entre las gasolinas.

En el modelo Predgasol se aplican los factores de potencial al cáncer que se muestran a continuación para obtener niveles de toxicidad (factores de toxicidad que aplica el California Air Resource Board) que se muestran en la figura anterior.

Toxic Air Contaminant	Relative Potency
benzene	0.17
acetaldehyde	0.016
formaldehyde	0.035
1,3 butadiene	1

Es de hacerse notar que la química de la combustión muestra que la oxidación del etanol no produce butadieno ni benceno. Por tanto la adición de etanol reduce las emisiones del motor de benceno y butadieno pero incrementa las de acetaldehído y formaldehído. Sin embargo cuando se analizan los niveles relativos de toxicidad, el butadieno y el benceno tienen un mayor peso en el resultado por lo que la suma de los cuatro tóxicos es menor en el caso del etanol

Conclusiones

Los esquemas tradicionales para formular las gasolinas han cambiado significativamente en el mundo. En la medida que sus especificaciones evolucionan para solventar los problemas locales de contaminación del aire y mayor eficiencia de los motores, las opciones para mantener una de las variables más importante, como es el número de octano, se reducen al interior de la refinería. Las soluciones para atender esta problemática se han encontrado claramente en los compuestos oxigenados de alto octano como el etanol y los éteres.

La influencia de las gasolinas mezcladas con oxigenados sobre el comportamiento de la combustión y las emisiones se ha investigado y documentado exhaustivamente, la cual apunta en general a una reducción de las emisiones de escape.

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales

El protocolo experimental propuesto y el tipo de resultados esperados en este estudio se enfocaron a generar información complementaria a la ya obtenida sobre el uso de etanol en las gasolinas. Los resultados alcanzados evidencian lo observado previamente y se infiere que las gasolinas con 10% de etanol generarían en los automotores emisiones equivalentes a aquellas gasolinas formuladas con un volumen similar de MTBE, así como con propiedades, composición y volatilidad en magnitudes cercanas.

Las diferencias que pudieran esperarse en las emisiones vehiculares por el uso de gasolinas con las características probadas subyacen ante los beneficios que aportan las tecnologías avanzadas de control de emisiones que operan de manera satisfactoria en un estrato de vehículos, así como en aquellos automotores cuyo funcionamiento inestable y deficiente genera emisiones elevadas.

El combustible por sí solo no aminora ni corrige los efectos negativos que causa un motor operando de forma ineficiente. Los resultados de la experimentación desarrollada en este estudio probaron que un mayor nivel de oxigenación no necesariamente conlleva una mejor combustión y menores emisiones, particularmente en vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones y aquellos cuyos sistemas de combustión y control de emisiones han tenido algún deterioro.

En gran parte de las estrategias ambientales y medidas de control se ha hecho hincapié sobre la necesidad de reducir las emisiones de hidrocarburos provenientes de la combustión y evaporación para reducir las concentraciones de ozono, siendo este un argumento recurrente para evitar el uso de gasolinas con etanol.

Con base en los resultados se infiere que las gasolinas formuladas con magnitudes similares en la presión de vapor, independientemente del oxigenado utilizado, minimizan la incertidumbre y el riesgo de generar mayor evaporación de hidrocarburos, recomienda además que es urgente y preciso que la norma que regula las emisiones evaporativas de los vehículos evolucione hacia estándares más avanzados.

Referencias

Stickers, 2002. Octane and the Environment. David E. Stickers. The Science of the Total Environment 299 (2002), 37 -56. Elsevier. RFA, 2009.

Changes in Gasoline IV –Year 2009 Supplemental Update. The Auto Technician’s Quality Gasoline Guide. Renewable Fuels Association. Moriarty, 2016.

High Octane Fuel. Terminal Backgrounder. Kristi Moriarty. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NRL/TP-5400-65760. February 2016.

McCormick, 2015. Overview: Octane number, efficient engines, ethanol, and infrastructure. Robert L. McCormick. Webinar Briefing, June 18, 2015. National Renewable Energy Laboratory. IEA, 2011.

Technology Roadmap. Biofuels for transport. OECD, International Energy Agency, 2011. IEA, 2017. Ethanol as low concentration component “E10”. International Energy Agency Advanced Motor Fuels Program. http://www.ieaamf.org/content/fuel_information/fuel_info_home/ethanol/e10 RFA, 2016.

Fueling a High-Octane Future. 2016 Ethanol Industry Outlook. Renewable Fuels Association, 2016. WWFC, 2013. Worldwide Fuel Charter. Fifth Edition. ACEA, Alliance, EMA, JAMA. September 2013.

Garfias/Díaz, 2003. Gasolinas Oxigenadas. La experiencia mexicana. Francisco Garfias y Ayala, Luis Díaz Gutiérrez. ISBN 968-16-6838-3. Fondo de Cultura Económica.

Bastian-Pinto et al., 2010. Valuing the switching flexibility of the ethanol-gas flex fuel car. Bastian-Pinto C, Brandao L, de Lemos Alves, M Annals of Operations Research, 176; 333– 348.

Cordeiro et al., 2012. Hydrous ethanol-gasoline blends—combustion and emission investigations on a flex-fuel engine. Cordeiro de Melo TC, Machado GB, Belchior CRP Fuel, 97; 796–804. Delgado, 2007.

Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. Delgado RCOB, Araujo AS, Fernandes VJ Fuel Processing Technology. 88; 365– 368.

Doğan et al., 2017. The effect of ethanol-gasoline blends on performance and exhaust emissions of a spark ignition engine through exergy analysis. Doğan B, Erol, D, Kodanli, E. Applied Thermal Engineering, 120; 433-443.

Eyidogan et al., 2010. Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the performance and combustion characteristics of an SI engine. Eyidogan M, Ozsezen AN, Canakci M, Turkcan A. Fuel, 89; 2713–2720.

He et al., 2003. A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels. He BQ, Wang JX, Hao JM, Yan XG, Xiao JH Atmospheric Environment.37; 949– 957.

Irimescu, 2011. Fuel conversion efficiency of a port injection engine fueled with gasoline-isobutanol blends. *Energy*, 36; 3030–3035.

Karavalakis et al., 2012. Impacts of ethanol fuel level on emissions of regulated and unregulated pollutants from a fleet of gasoline light-duty vehicles.

Karavalakis G, Durbin TD, Shrivastava M, Zheng Z, Villela M, Jung H. *Fuel*, 93; 549–558 Koç et al., 2009. The effects of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition engine.

Koç M, Sekmen Y, Topgül T, Yücesu HS *Renewable Energy*, 34; 2101-2106. Paul, JK.,1979. Ethyl alcohol production and use as a motor fuel. Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, USA.

Determination of the Potential Property Ranges of Mid-Level Ethanol Blends FINAL REPORT American Petroleum Institute, 2010

Truyen, P. influence of E10, E15 and E20 fuels on performance and emissions of in-use gasoline passenger cars. *ASEAN Engineering Journal Part C*, Vol 4 No 2, p.33, 2012

Schifter et al., 2011a. Assessment of Mexico’s program to use ethanol as transportation fuel. Impact of 6% ethanol blended fuel on emissions of light duty gasoline vehicles. Schifter, I., Díaz, L., Rodríguez, R., Salazar, L *Environmental Monitoring and Assessment*, 173; 343-60.

Schifter et al., 2011b. Combustion and emissions behavior for ethanol-gasoline blends in a single cylinder engine. Schifter I, Diaz L, Rodriguez R, Gómez JP, Gonzalez U *Fuel*, 90; 3586–3592.

Suarez-Bertoa et al., 2015. Impact of ethanol containing gasoline blends on emissions from a flex-fuel vehicle tested over the Worldwide Harmonized Light Duty Test Cycle (WLTC). Suarez-Bertoa R, Zardini AA, Keuken H, Astorga C *Fuel*, 143; 173–182.

Tavares et al., 2011. Evaluation of pollutant gases emitted by ethanol and gasoline powered vehicles. Tavares JR, Sthel SM, Campos S. *Procedia Environmental Sciences*, 4; 51–60.

Topgul et al., 2006. The effects of ethanol-unleaded gasoline blends and ignition timing on engine performance and exhaust emissions. Topgul T, Yücesu HS, Cinar C, Koca A. *Renewable Energy*, 31; 2534–2542. IMP, 2009.

Evaluación del uso de etanol en las gasolinas. Informe Final PSMAS-IF-21564- 01. Proyecto F.21564. Instituto Mexicano del Petróleo. Marzo, 2009. Elaborado para Pemex-Refinación.

Schifter et al. 2011. Oxygenated transportation fuels. Evaluation of properties and emission performance in light-duty vehicles in Mexico., I. Schifter, L. Díaz, R. Rodríguez, L. Salazar. Fuel 90 (2011) 779-788.

CRC, 2014. Exhaust Emissions of Average Fuel Composition. CRC Project E-98, Final Report, June 2014. SwRI Project No. 03-17592.

DOF, 2016. NOM-016-CRE-2016. Especificaciones de la calidad de los petrolíferos. Diario Oficial de la Federación, 29 de agosto de 2016, México, D.F.

Burns, 1991. Description of Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program. V. R. Burns, Koehl, W.J., A. M. Hochhauser, R. M. Reuter, J. D. Benson, , W. M. Kreucher., SAE Paper 912320, 1991. CRC, 2008.

Review of Prior Studies of Fuel Effects on Vehicle Emissions. Albert M. Hochhauser. CRC Report No. E-84. Final Report. August 2008.

Graham, 2005. Chemical characterization of emissions from advanced technology lightduty vehicles. Lisa Graham, Elsevier, Atmospheric Environment 39 (2005) 2385-2398.

Shiohara et al., 2005. The commuters' exposure to volatile chemicals and carcinogenic risk in Mexico City. Atmospheric Environment 39 (2005) 3481–3489. HEI, 2007.

Mobile-Source Air Toxics: A Critical Review of the Literature on Exposure and Health Effects. HEI Special Report 16. Health Effects Institute, Boston, MA. November 2007.

DOF, 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-042-SEMARNAT-2003, Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales o no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos. DOF, 7 de septiembre de 2005

SEDEMA, 2014. Inventario de Emisiones de la CDMX 2014. Contaminantes criterio, tóxicos y de efecto invernadero. SEDEMA, Gobierno de la Ciudad de México. SEDEMA, 2012. Inventario de Emisiones Contaminantes y de Efecto Invernadero 2012.

SEDEMA, Gobierno de la Ciudad de México. ASTM, 2016. Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. ASTM D 4814-16

Investigación técnica sobre la adición de etanol como aditivo de gasolina base. Estudios realizados en México comparados con los reportes internacionales