

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIO DE LAS RELACIONES ENTRE EL
INDICE DE OCTANO Y ALGUNAS PROPIE-
DADES FISICAS Y QUIMICAS DE GASOLINAS
REFORMADAS.**

Q U I M I C O

MARTIN

MERINO

IBARRA

MEXICO, D. F.

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1979
ABO M.t.
PROMA 233
PROB _____



PRESIDENTE : ENRIQUE BATRES ONTIVEROS.
VOCAL : ARMANDO MANJARREZ MORENO.
SECRETARIO : ARTURO LOPEZ TORRES.
1er. SUPLENTE : MA. ANTONIETA DOSAL.
2do. SUPLENTE : SANTIAGO CAPELLA.

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

SUSTENTANTE : MARTIN MERINO IBARRA.

ASESOR: ARMANDO MANJARREZ MORENO.

A MI MADRE:

Sin la cual este trabajo jamás
hubiera sido realizado.

Agradezco toda la ayuda que se me presto en el Departamento de Química Analítica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, lugar donde se desarrollo este trabajo.

Quiero agradecer en particular al Dr. Armando Manjarrez y al M. en C. Santiago Capella por su amistad, ayuda y PACIENCIA.

I N D I C E

	PAG.
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- CONSIDERACIONES GENERALES.....	13
III.- PARTE EXPERIMENTAL.....	20
IV.- RESULTADOS.....	24
V.- DISCUSION Y CONCLUSIONES.....	26
REFERENCIAS.....	36

INTRODUCCION

En la época actual la producción de energéticos derivados del petróleo se ha vuelto cada día más imprescindible, de bido al constante aumento en la demanda de éstos. Así, -- conforme el consumo crece se vuelve cada vez más patente la necesidad de aprovechar los recursos de la manera más eficaz posible, especialmente cuando se trata de recursos no renovables como lo es el petróleo.

Uno de los energéticos que la industria petrolera provee en mayor escala consiste en el combustible de alto octano para los motores de combustión interna el cuál se obtiene, mediante complejos procesos, del aceite crudo. Las fraccio nes que se obtienen de la destilación primaria no presentan las características que requieren los motores actuales, ni contienen compuestos de utilidad para la indus--- tría petroquímica. Entre los procesos de mayor empleo en la actualidad se encuentra el conocido como "reformación catalítica de naftas"(1) el cuál se encuentra, a nivel mundial, en una nueva etapa de desarrollo para aumentar en forma significativa la eficiencia de los procesos actuales.

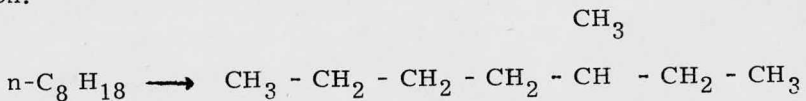
El Proceso de Reformación Catalítica de Naftas.-

En la industria petrolera se conoce como proceso de "reformación catalítica de naftas" aquél que transforma mezclas de componentes parafínicos y nafténicos en mezclas con un alto contenido de compuestos aromáticos.

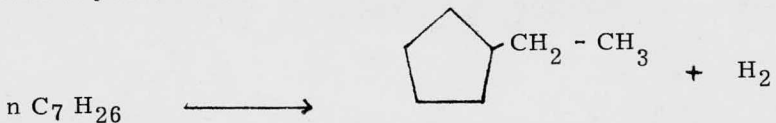
Las principales reacciones que se llevan a cabo en este proceso son: isomerización, ciclación y deshidrogenación (2).

La secuencia general del proceso es la siguiente:

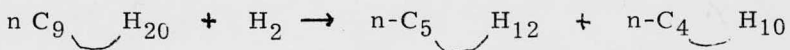
Las parafinas lineales, que son los componentes principales de las cargas por reformar, sufren primeramente una isomerización:



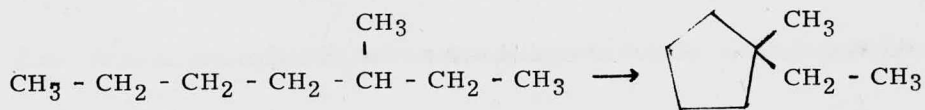
También pueden sufrir directamente una ciclación:



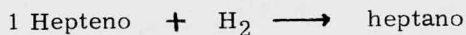
o una ruptura (hidrocracking)



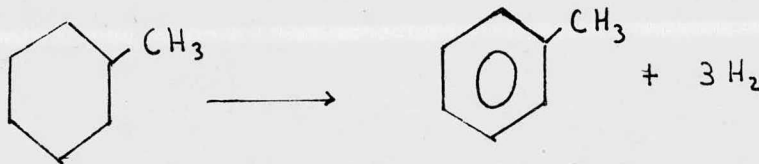
Las parafinas ramificadas sufren ciclación



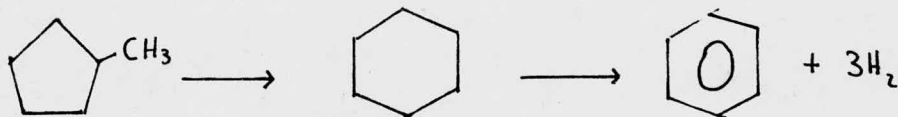
Las olefinas son saturadas



Los naftenos, los segundos componentes más abundantes en las fracciones por reformar, generalmente sufren deshidrogenación directa para producir aromáticos



ó primariamente se isomerizan y después se aromatizan:



En general podemos decir que tanto naftenos como parafinas se transforman básicamente en aromáticos.

En cuanto a las condiciones de reacción podemos decir que son

relativamente drásticas (2): presiones entre 15 y 30 atm y temperaturas entre 350 y 500° C. Los catalizadores están formados por metales preciosos como el Pt, Re e Ir sobre soportes como la alúmina. Es importante hacer notar que tanto por el alto costo de los catalizadores, como la energía requerida para llevar a cabo las reacciones indicadas, se ha hecho necesario revisar la eficiencia de los diversos procesos que se encuentran en operación actual.

Las mejoras tendientes a resolver estos problemas se llevan a cabo en numerosos laboratorios a nivel de investigación básica y de desarrollo industrial. Común denominador en ambas actividades es la determinación del índice de octano de las gasolinas obtenidas en los estudios en desarrollo. Dicho índice se utiliza para estimar la calidad del producto reformado en las distintas escalas de trabajo: microplantas, reactores de banco, plantas piloto, etc.

El Índice de Octano.-

Uno de los fenómenos que más se ha estudiado, a lo largo del desarrollo de los motores de combustión interna y sus combustibles, y que sin embargo todavía no se ha dilucidado totalmente, es el llamado "golpeteo de los motores"⁽³⁾.

Parece ser que este fenómeno se da cuando el combustible se inflama espontáneamente antes de que la bujía produzca la chispa o cuando la combustión no es total y la porción de mezcla remanente se inflama bruscamente produciendo una detonación. Este fenómeno de combustión anormal es de gran importancia, pues cuando ocurre causa sobrecalentamiento, fallas en la lubricación e inclusive la fusión de los pistones y los cilindros dañando seriamente al motor.

El fenómeno del golpeteo en sí, depende de muchos parámetros: del motor en sí, de la compresión que alcance, las proporciones de la mezcla estilizadas, las revoluciones desarrolladas, el combustible empleado y otras más ⁽³⁾. Dependiendo del tipo de gasolina que se utilice un motor puede, manteniendo constantes los demás parámetros, sufrir golpeteo o no.

Por otro lado al variar los diversos parámetros que influyen en este fenómeno con la intención de lograr un desarrollo más elevado de potencia, se produce más fácilmente el golpeteo; los motores que desarrollan una potencia dada con un menor peso y volumen - presentan una eficiencia más alta, pero requieren de una gasolina con mayor resistencia al golpeteo. De aquí la importancia de desa-

rrollar gasolinas que no produzcan golpeteo a esas condiciones.

Una vez observada la importancia de este fenómeno fue necesario encontrar un método que permitiese clasificar las gasolinas a este respecto, sin embargo, la "medición" de una característica intrínseca a base de un fenómeno indudablemente bastante complejo y expresado en términos tan empíricos como el "golpeteo" producido en un motor, no es tarea fácil.

La prueba más generalizada consiste en alimentar un motor en condiciones lo más similares posibles a las de trabajo con la gasolina problema y se le determina el golpeteo. Este se compara con el producido por mezclas formadas con distintas cantidades de isooctano(2, 2, 4 trimetil pentano) y heptano. El contenido en % de isooctano de la mezclas que iguale el golpeteo de muestra problema será su índice de octano.

Como podrá observarse el concepto y forma de medición del índice de octano se hizo en base a asignar al isooctano un índice de 100 y al heptano de 0.

Dada la gran cantidad de procesos fisicoquímicos involucrados en

la combustión interna de un motor, es de esperarse que el fenómeno sea de índole muy compleja. Además es necesario indicar que la definición no surgió a partir de ninguna consideración teórica ni se planteó ninguna hipótesis, sino que se buscó definir un estimador de un fenómeno de alta importancia en el momento, por lo que podemos establecer que se trata de una definición totalmente empírica. Este hecho tiene sus consecuencias hoy día como ense - guida veremos.

La Determinación del Índice de Octano en la Actualidad.-

El sistema aceptado hoy en día para la determinación del índice de octano es el llamado "Research Method", que cae dentro de la clasificación ASTM con el número D2699-75. Este sistema consiste, en rasgos muy generales, en un motor especialmente diseñado, en el cuál se pueden variar ciertos parámetros para producir el golpeteo. El motor se encuentra montado en un sistema en el cuál se incluyen: un detector electrónico de golpeteo, sistemas de control de temperatura, una sólida base, y en muchos casos un sistema de computación de la información (4).

Quizá el aspecto más notorio de este sistema de determinación sea su complejidad y su alto costo; para reafirmar lo anterior quisiera

citar los siguientes puntos:

1. Es necesario determinar y controlar las siguientes variables para efectuar la determinación:

Velocidad del motor, punto de encendido, abertura de la bujía, abertura de los platinos, juego de las válvulas, tipo de aceite, viscosidad del aceite, presión y temperatura del aceite, temperatura del refrigerante, humedad del aire de entrada, temperatura de dicho aire, diámetro del venturi del carburador, altura básica del cilindro y proporción de la mezcla aire-gasolina. Los valores de las variables anteriores deben mantenerse dentro de intervalos bastante estrechos.

2. El costo del sistema oscila alrededor de los \$ 2,000,000.00 de pesos.
3. Se requiere gran cantidad de muestra: 250 ml.
4. Se necesita calibrar el aparato para cada lectura con compuestos de referencia de calidad ASTM.
5. Es necesario contar con operadores muy preparados, lo

que solamente se logra a través de experiencia considerable.

6. La precisión final que se obtiene sobre la determinación - oscila entre ± 2.3 y ± 0.6 dependiendo del valor leído.

El Índice de Octano y la Composición.-

Quizás el eje central de la problemática antes mencionada sea el hecho de que las gasolinas son mezclas muy elaboradas, en las que aparecen un gran número de compuestos (5). Asimismo tiene una importancia vital el conocimiento del índice de octano resultante al mezclar componentes de índices de octano conocido. Numerosos autores han estudiado el fenómeno (6), y los intentos para asignar valores de aporte a los diferentes componentes no han logrado resultados adecuados. Aparentemente el fenómeno sigue un mecanismo no lineal y que por tanto no presenta la propiedad de aditividad.

Si bien no se ha podido predecir el índice de octano para una mezcla a partir del índice conocido de sus componentes, sí se han po

dido establecer las contribuciones de diversos grupos de compuestos químicos en forma general. Observando la siguiente tabla que contiene los valores de índice de octano, determinados a través del método de investigación D-908 (7), para diversos grupos de hidrocarburos podemos llegar a varias conclusiones generales:

TABLA I

Indice de Octano de Diversos Compuestos Hidrocarbonados

n-hexano	26.0
n-heptano	0.0
n-nonano	- 20.0
n-decano	- 53.0
isopentano	61.9
2-metil pentano	73.5
2-metil hexano	46.4
2,2- dimetil pentano	95.3
isooctano	100.0
1-buteno	97.4
isobuteno	100.0
1-penteno	90.9
ciclohexano	77.2
metil ciclohexano	71.1

metilciclopentano	80.0
benceno	100.0
tolueno	100.0
etilbenceno	100.0

- a) El índice de octano varía bastante entre distintos grupos de hidrocarburos, sin embargo, los compuestos con grupos funcionales iguales tienen un comportamiento similar.
- b) Si clasificamos los hidrocarburos en cinco grupos básicos: parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, podemos observar que el índice de octano varía poco dentro de cada grupo. Las parafinas de bajo peso molecular presentan en forma anómala altos índices, pero en este trabajo se utilizaron gasolinas "estabilizadas", es decir que solo contienen compuestos mayores a C_5 .

Con respecto a cada grupo podemos decir que: las parafinas lineales tienen un índice de octano bajo, los naftenos intermedios, las isoparafinas y las olefinas alto y los aromáticos muy alto.

En conclusión, si bien la contribución de los diversos componentes al índice de octano de una gasolina no va a seguir una función simple, al menos podemos afirmar que los aromáticos contribuirán en un mayor grado que los naftenos y las isoparafinas, que a su vez lo harán en mucho mayor grado que las olefinas y parafinas.

Objetivos de Trabajo.-

Dada la importancia de la determinación del índice de octano en los estudios encaminados a mejorar los procesos de reformación y tomando en cuenta la laboriosidad y complejidad de la determinación del índice de octano, así como el empirismo de este concepto, se decide encaminar el esfuerzo hacia estos temas. En concreto se plantea como objetivo de este trabajo el estudiar las relaciones del índice de octano con otras propiedades de los productos de reformación, con la finalidad, tanto de lograr una aportación al conocimiento de este campo, como de estudiar las posibilidades de establecer un método indirecto para la determinación de dicho índice.

II. CONSIDERACIONES GENERALES

Algunos Puntos de Importancia.-

Se hace aquí necesario aclarar algunos puntos, en ausencia de los cuales podrían verse invalidados a juicio del lector, los argumentos que se exponen posteriormente.

1. Para este estudio se utilizaron exclusivamente productos de reformación. Es decir, gasolinas de alto contenido de aromáticos y que no contenían agentes antidetonantes como es el tetraetilo de plomo.*.
2. Las muestras utilizadas se encontraban asimismo "estabilizadas" o "despentanizadas". Esto significa que no contenían componentes de menos de 6 átomos de carbono, que presentan una elevada volatilidad, y que podrían producir cambios en la composición de las muestras durante su manipulación a lo largo del estudio.

* Agradecemos al Instituto Mexicano del Petróleo el habernos proporcionado las muestras de gasolinas reformadas.

3. En los procesos de reformación suelen utilizarse cargas que provienen de diferentes yacimientos de aceites crudos. El origen de estas cargas suele verse reflejado en su composición química, lo cuál podría tener una gran trascendencia para este estudio. De esta manera se decidió estudiar dos grupos de muestras que se obtienen en la reformación de dos cargas distintas: las empleadas en la Refinería de Tula y Ciudad Madero, a las cuáles denominaremos en adelante grupo 1 y grupo 2 respectivamente.

Estrategia de Trabajo.-

Si bien lo argumentado anteriormente indica que el índice de octano se encuentra estrechamente ligado con la composición, obviamente el tratar de caracterizar cada uno de los componentes químicos dentro de una gasolina de este tipo es un e studio sumamente complicado, puesto que son innumerables los componentes involucrados. Tomando en cuenta lo anterior, hemos considerado agrupar los componentes en tres tipos bien determinados, ya antes mencionados: - parafinas, naftenos y aromáticos, dado que presentan un comportamiento homogéneo al interior de cada tipo . Esta decisión se tomó también en base a la existencia de un método analítico que permite determinar la composición en cuanto a estos tipos con una alta pre

ción: la espectrometría de masas (8).

Además de profundizar un poco en la relación entre el índice de octano y la composición (expresada en términos de los tres tipos anteriores), consideramos necesario estudiar también las relaciones con otras propiedades o métodos analíticos que pudiesen determinar en forma integrada la contribución de cada uno de los componentes.

En síntesis, las propiedades que decidimos estudiar -- fueron:

1. La composición, en cuanto a los tres tipos de hidrocarburos antes mencionados, determinada a través de la espectrometría de masas.
2. La absorbancia a varias longitudes de onda dentro de la región ultravioleta del espectro electromagnético.
3. El índice de refracción.
4. La densidad.
5. La refracción específica de Lorenz-Lorentz.

Las líneas generales que nos llevaron a seleccionar estos métodos fueron básicamente: a) la economía, sencillez y rapidez de la determinación; b) la existencia de evidencia para suponer que dicho parámetro reflejase la composición de gasolinas de una manera similar a la del índice de octano con el fin de aumentar las posibilidades de obtener una correlación adecuada, y c) las posibilidades materiales disponibles a nuestro alcance.

La importancia de la composición ha sido mencionada ya anteriormente y solo es necesario agregar aquí que estaba dentro de nuestras posibilidades realizar el análisis por grupos mediante la espectrometría de masas. Algunos análisis preliminares de este tipo nos facilitaron la selección de los demás métodos, dado que en ellos se encontró una clara ausencia de olefinas e isoparafinas. De aquí que solo nos quedan tres tipos de componentes: para - finas, naftenos y aromáticos, con los cuáles se decidió continuar este trabajo.

Asimismo, en dichos análisis observamos principalmente que las gasolinas producto de reformación utilizadas en este trabajo contienen más de un 90% de aromáticos y n-parafinas, si tomamos en cuenta también que la contribución de las n-parafinas al índice de octano es

la más pobre y la de los aromáticos la más importante, un parámetro relacionado con la proporción de aromáticos podría brindarnos alguna relación con el índice de octano.

Una de las características claramente asociadas con los aromáticos es una elevada absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético (9,10). Dicha absorción es fácilmente determinable, pues hoy día los espectrofotómetros son aparatos bastante comunes en laboratorios de todos tipos.

Por otro lado, la existencia en el mercado de espectrofotómetros de ultravioleta que trabajan a flujo continuo, permitiría una determinación indirecta del I.O. en forma continua. Un sistema de determinación continua que requiriese pequeñas cantidades de muestra sería de gran utilidad para estudiar el proceso de reformación de naftas a escalas de reactor de banco y de planta piloto.

Por lo anterior se incluyó en el presente trabajo un estudio de las posibles relaciones entre la absorbancia en la región U.V. del espectro electromagnético y el índice de octano de las gasolinas estudiadas.

La determinación de la densidad es muy sencilla, económica y el

equipo necesario se encuentra fácilmente en laboratorios de muy diversa índole.

La densidad parece reflejar la composición en una forma similar a la del índice de octano. En la tabla II puede observarse que los aromáticos, que hemos definido como los compuestos de mayor aportación al índice de octano, presentan las densidades más altas, alrededor de 0.880, con variación aproximada de 0.02 entre ellos. Los naftenos presentan densidades menores, alrededor de 0.76, con poca variación sobre este valor, aproximadamente 0.04.

Por último las n-parafinas presentan densidades más bajas toda vía 0.680 que varían en el pequeño intervalo de 0.04.

Dado que en la aportación al índice de octano y a la densidad podemos ordenar nuestros componentes de igual forma y de que el comportamiento de mezclas de compuestos similares no se aleja demasiado de lo idóneo en términos de la densidad (11), la posibilidad de obtener una correlación significativa entre densidad e I. O. se consideró suficiente para incluirla en este trabajo.

En la tabla siguiente podemos observar como representantes de los tres tipos de hidrocarburos que hemos mencionado, podemos -

ordenarlos en cuanto a sus índices de refracción en el mismo orden que lo hicimos en cuanto a su aportación al índice de octano. Asimismo la cercanía tan marcada de esta propiedad a la aditividad en mezclas y la sencillez de la determinación obligó a incluir al índice de refracción en este trabajo (12).

T A B L A I I

Índice de Refracción de Algunos Compuestos Hidrocarbonados

n-Hexano	1.37486	Ciclopentano	1.40645	Benceno	1.50112
n-Heptano	1.38765	Metil ciclopentano	1.40970	Tolueno	1.49693
n-Octano	1.39746	Ciclohexano	1.42623	Etilbenceno	1.49592

La refracción específica de Lorenz-Lorentz ha sido mencionada como una propiedad poco afectada por cambios fisicoquímicos y con un comportamiento cercano a la idealidad en mezclas (12). Dado que integra los valores de densidad e índice de refracción y que podría ser calculada fácilmente a través de éstos, quedó incluido en este estudio.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Equipo Utilizado.-

El equipo instrumental se enlista a continuación:

- 1 Espectrómetro de masas
- 1 Espectrofotómetro ultravioleta-visible Varian Techtron
 mod. 635 con sistema de barrido automático y graficador.
- 1 Refractómetro de inmersión Carl Zeiss 050-120/1 con -
 dispositivo de regulación térmica.
- 1 Densímetro de Fischer-Davidson.
- 1 Baño Colora de regulación térmica.

y el equipo de vidrio necesario para el manejo de muestras viales, matraces, vasos, pipetas, etc.

Procedimientos.-

a) Composición. -

Para el análisis por espectrometría de masas se utilizó el método ASTM "Standard Method of Test for Hydrocarbon Types in low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry" con designación D 2789-71 (13).

b) Absorción de Ultravioleta.-

Para poder obtener los espectros de absorbancia en el U. V. en un intervalo de precisión aceptable del equipo empleado, surgió la necesidad de diluir las muestras.

Para esto se tuvo que seleccionar un disolvente de baja o casi nula absorción en la región del ultravioleta cercano; hexano, pentano, butanol, propanol, isopropanol y algunos otros mostraron absorbancias demasiado altas, mientras que otros compuestos de baja absorbancia no mostraron el poder disolvente adecuado.- El mejor compromiso fue etanol al 96% sin desnaturar.

La dilución considerada adecuada para obtener una lectura de máxima precisión fue de 1 a 2500. Para llevar a cabo esta dilución se tomaron 0.1 ml. con una pipeta de dicho volumen y se llevaron a 10 ml. en un matraz aforado. De esta solución se tomaron 2 ml. que se aforaron en un matraz de 50 ml. La solución así lograda se colocó en celda de cuarzo de un centímetro de paso óptico para su análisis. Los espectros se obtuvieron desde 300 hasta 180 nm.

c) Índice de Refracción.-

Tomando en cuenta la alta volatilidad de las muestras, a

pesar de estar estabilizadas, se pensó originalmente en un refractómetro de inmersión. Una rápida verificación con un refractómetro de Abbe permitió ratificar lo inadecuado de este tipo de equipo para esta clase de muestras.

Dada la alta sensibilidad del índice de refracción ante las variaciones de temperatura, se utilizó un dispositivo de regulación térmica acoplado a un baño Calora.

Para la determinación se utilizaron los prismas L₃ - - (1.39890 - 1.43600) y L₄ (1.43500 - 1.46780) y se efectuaron las conversiones necesarias en cada caso de acuerdo a las instrucciones y tablas del equipo utilizado.

La temperatura de determinación para todas las muestras fue de 19^o C.

d) Densidad. -

La determinación de densidad fue muy sencilla. Se utilizó Tolueno como referencia, y las muestras se mantuvieron en un baño de temperatura constante (20^o C) para evitar desviaciones en la lectura por efecto de esta variable.

e) Refracción específica de Lorenz-Lorentz .-

La refracción específica no fue determinada experimentalmente, sino que se calculó a partir de los resultados para índice de refracción y densidad.

Se utilizó la ecuación
$$\frac{n^2 - 1}{n^2} \cdot \frac{.1}{d} = r$$

donde n = índice de refracción

f = densidad

r = refracción específica

IV. RESULTADOS

Antes de presentar las tablas con los resultados obtenidos es ne
cesario aclarar algunos puntos, particularmente en lo que se re
fiere al estudio de la absorbancia de luz ultravioleta.

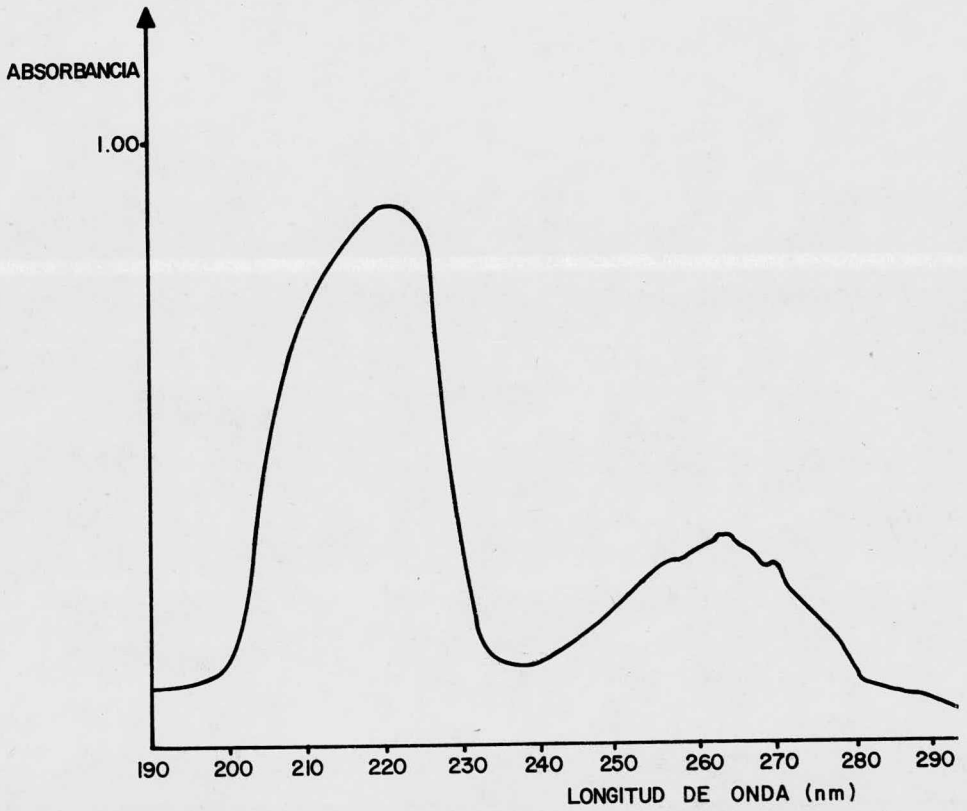
En la sección de Procedimientos se menciona que se obtuvieron
los espectros desde 300 hasta 180 nm. No se encontraba dentro
del alcance de este trabajo el manejo de toda la informa
ción contenida en dichos espectros, por lo que se deci--
dió utilizar solamente una parte de ésta.

Los espectros obtenidos resultaron ser muy similares, apareciendo
en todos ellos dos máximos principales ($\lambda = 220$ nm y $\lambda = 262$ nm)
como puede observarse en la Fig. 1 que representa un espectro
cualquiera de los obtenidos. Dichos espectros mostraron única -
mente pequeñas variaciones en la altura de estos dos picos, por -
lo que se decidió estudiar las relaciones de la absorbancia para -
estos dos máximos con el índice de octano.

Por otro lado, debido a que los fotómetros de flujo continuo que
existen en el mercado (y que resultarían muy adecuados en un sis
tema continuo de determinación indirecta de índice de octano) tra

Figura 1

ESPECTRO DE ABSORBANCIA EN EL ULTRAVIOLETA
PARA UNA GASOLINA REFORMADA TÍPICA.



bajan exclusivamente a una longitud de onda de 254 nm, se incluyó también en este trabajo la absorbancia para dicha longitud de onda.

Debido a la gran similitud de los espectros y a las resoluciones antes mencionadas, no se presentan aquí dichos espectros. En lo que se refiere a absorbancia en el ultravioleta se presentan únicamente los valores obtenidos para $\lambda = 220$ nm, $\lambda = 254$ nm y $\lambda = 262$ nm.

Los resultados aparecen a continuación en las tablas. III a VIII.

TA BLA I I I

Resultados de la Determinación de Composición

para el Grupo 1 de Muestras

No. Muestra	I. Octano	Parafinas (% V/V)	Naftenos (% V/V)	Aromáticos (% V/V)
1	68.4	51.9	8.2	39.5
2	69.6	53.6	9.4	36.8
3	70.8	51.8	8.0	40.0
4	72.8	47.2	14.0	38.4
5	74.3	46.1	9.2	43.7
6	77.6	42.2	8.9	48.7
7	78.7	44.5	2.9	52.3
8	80.7	47.2	4.5	48.2
9	83.2	60.2	3.4	56.4
10	86.0	35.8	3.7	60.1
11	86.2	36.0	2.0	61.7
12	88.4	24.4	1.9	73.4
13	89.4	31.9	1.8	66.0
14	90.3	31.7	3.1	65.3
15	90.5	33.8	8.3	67.9
16	91.1	30.0	1.1	69.7
17	92.5	19.5	2.2	78.3
18	94.1	11.1	5.3	83.6
19	95.1	15.5	3.1	82.3

T A B L A IV

Resultados de la Determinación de Composiciónpara el Grupo 2

No. Muestra	I. Octano	Parafinas (% V/V)	Naftenos (% V/V)	Aromáticos (% V/V)
1	80.3	45.5	9.4	45.1
2	82.0	49.8	4.3	45.9
3	84.2	42.0	4.2	53.7
4	86.0	41.9	9.6	48.6
5	86.3	35.3	8.5	56.6
6	86.8	41.9	9.3	48.7
7	87.1	40.5	10.2	49.3
8	87.7	38.4	8.4	53.2
9	88.2	36.1	9.3	54.6
10	90.4	25.6	4.5	69.6
11	90.6	22.7	3.7	73.4
12	91.8	34.1	3.4	63.0
13	92.0	33.4	2.9	63.6
14	92.0	24.0	2.7	73.3
15	92.3	28.1	5.1	66.5
16	92.4	36.1	1.9	61.8
17	92.5	28.6	3.4	67.8
18	93.0	30.4	7.2	62.4
19	94.3	29.0	4.8	66.0
20	97.4	17.6	2.4	79.8
21	97.6	18.3	3.7	77.8
22	97.9	16.2	2.7	80.8

T A B L A V

Resultados de las Determinaciones de Absorbanciaen el Espectro Ultravioleta para el Grupo 1

No. Muestra	I. Octano	(λ = 220 nm)	(λ = 254 nm)	(λ = 262 nm)
1	68.4	1.11	0.33	0.33
2	69.6	0.99	0.26	0.30
3	70.8	1.07	0.31	0.32
4	72.8	1.38	0.36	0.35
5	74.3	1.27	0.31	0.32
6	77.6	1.53	0.41	0.38
7	78.7	1.28	0.34	0.36
8	80.7	1.63	0.43	0.40
9	83.2	1.32	0.34	0.36
10	86.0	1.28	0.35	0.39
11	86.2	1.53	0.36	0.40
12	88.4	1.34	0.41	0.46
13	89.4	1.40	0.45	0.48
14	90.3	1.49	0.44	0.46
15	90.5	1.34	0.40	0.44
16	91.1	1.36	0.46	0.51
17	92.5	1.44	0.49	0.54
18	94.1	1.32	0.52	0.56
19	95.1	1.57	0.60	0.66

T A B L A V I

Resultados de la Determinación de Absorbancia en el
Espectro Ultravioleta para el Grupo 2

No. Muestra	I. Octano	($\lambda = 220 \text{ nm}$)	($\lambda = 254 \text{ nm}$)	($\lambda = 262 \text{ nm}$)
1	80.3	1.06	0.26	0.28
2	82.0	0.95	0.28	0.25
3	84.2	1.00	0.22	0.27
4	86.0	0.91	0.24	0.30
5	86.3	1.12	0.30	0.32
6	86.8	1.07	0.21	0.26
7	87.1	1.00	0.31	0.25
8	87.7	0.96	0.28	0.28
9	88.2	1.10	0.29	0.31
10	90.4	1.10	0.29	0.35
11	90.6	1.18	0.33	0.34
12	91.8	1.15	0.25	0.29
13	92.0	1.02	0.25	0.30
14	92.0	1.02	0.27	0.30
15	92.3	1.07	0.27	0.27
16	92.4	1.07	0.27	0.31
17	92.5	0.93	0.37	0.42
18	93.0	1.07	0.27	0.31
19	94.3	1.06	0.30	0.34
20	97.4	1.10	0.35	0.40
21	97.6	1.11	0.39	0.42
22	97.9	1.09	0.39	0.44

T A B L A V I I

Resultados de la Determinación de Índice de Refracción,

Densidad y Refracción Específica para el Grupo 1

No. Muestra	I. Octano	I. Refracción	Densidad	R. Específica
1	68.4	1.43736	0.755	0.34725
2	69.6	1.43826	0.756	0.34749
3	70.8	1.43863	0.757	0.34721
4	72.8	1.43609	0.758	0.34500
5	74.3	1.44083	0.759	0.34780
6	77.6	1.44632	0.761	0.35064
7	78.7	1.45034	0.762	0.35290
8	80.7	1.45216	0.765	0.35275
9	83.2	1.45256	0.768	0.35104
10	86.0	1.46070	0.772	0.35529
11	86.2	1.45770	0.772	0.35988
12	88.4	1.45893	0.774	0.35315
13	89.4	1.46559	0.776	0.35664
14	90.3	1.46121	0.778	0.35284
15	90.5	1.46641	0.778	0.35626
16	91.1	1.46310	0.779	0.35363
17	92.5	1.46619	0.781	0.35481
18	94.1	1.47989	0.785	0.36181
19	95.1	1.46732	0.787	0.35278

TABLA VIII

Resultados de Determinación de Índice de Refracción,

Densidad y Refracción Específica para el Grupo 2

No. Muestra	I. Octano	I. Refracción	Densidad	R. Específica
1	80.3	1.43532	0.751	0.34768
2	82.0	1.43325	0.752	0.34578
3	84.2	1.43885	0.752	0.34967
4	86.0	1.43760	0.755	0.34742
5	86.3	1.44258	0.759	0.34900
6	86.8	1.43910	0.757	0.34986
7	87.1	1.44256	0.761	0.34807
8	87.7	1.44653	0.763	0.34986
9	88.2	1.44033	0.761	0.34655
10	90.4	1.45730	0.777	0.35071
11	90.6	1.43979	0.775	0.33992
12	91.8	1.43926	0.778	0.33826
13	92.0	1.44145	0.775	0.34104
14	92.0	1.44934	0.776	0.34587
15	92.3	1.44124	0.780	0.33871
16	92.4	1.44318	0.788	0.33655
17	92.5	1.44143	0.774	0.34147
18	93.0	1.44524	0.783	0.34007
19	94.3	1.44508	0.782	0.34040
20	97.4	1.45351	0.785	0.34750
21	97.6	1.45921	0.787	0.34750
22	97.9	1.45469	0.784	0.34587

V. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Tratamiento de Datos. -

Si bien la matemática y la estadística son de gran importancia y utilidad en el estudio de la relación entres dos o más variables, la auscultación de la representación gráfica de las observaciones experimentales suele ser de gran utilidad, especialmente si se hace previamente al análisis estadístico y al ajuste de curvas, pues permite eliminar una serie de posibilidades, orientando al estudio estadístico y asimismo ahorrar una gran cantidad de tiempo y esfuerzo. Es por esto que se procedió a representar los resultados primeramente en forma gráfica. En las siguientes páginas se muestran las gráficas de índice de octano versus las demás propiedades determinadas.

Figura 2

% PARAFINAS vs. INDICE DE OCTANO

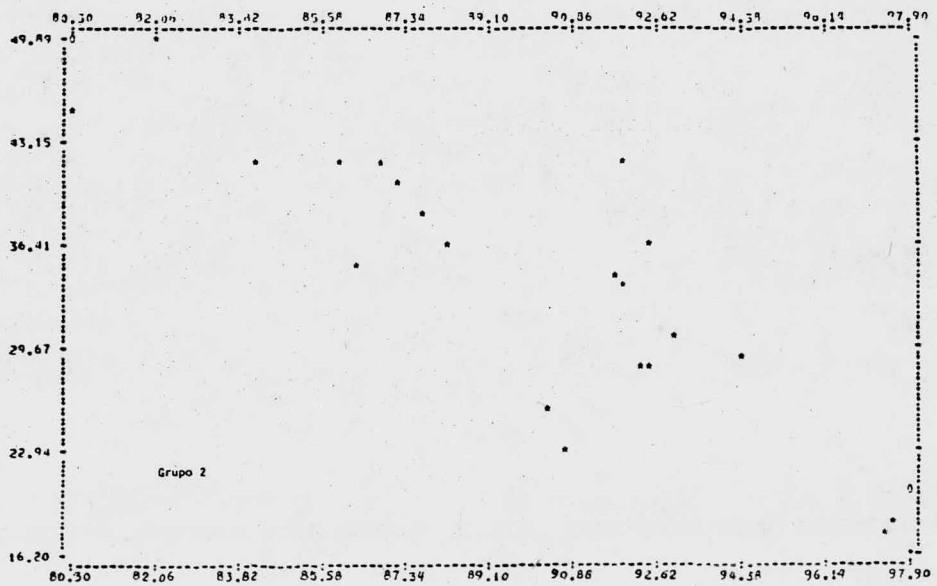
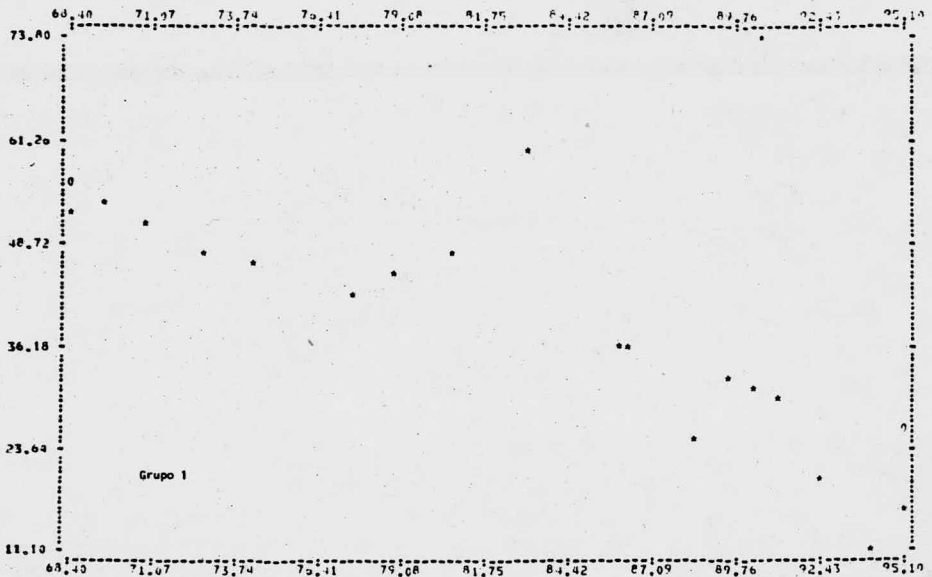


Figura 3

% NAFTENOS vs. INDICE DE OCTANO

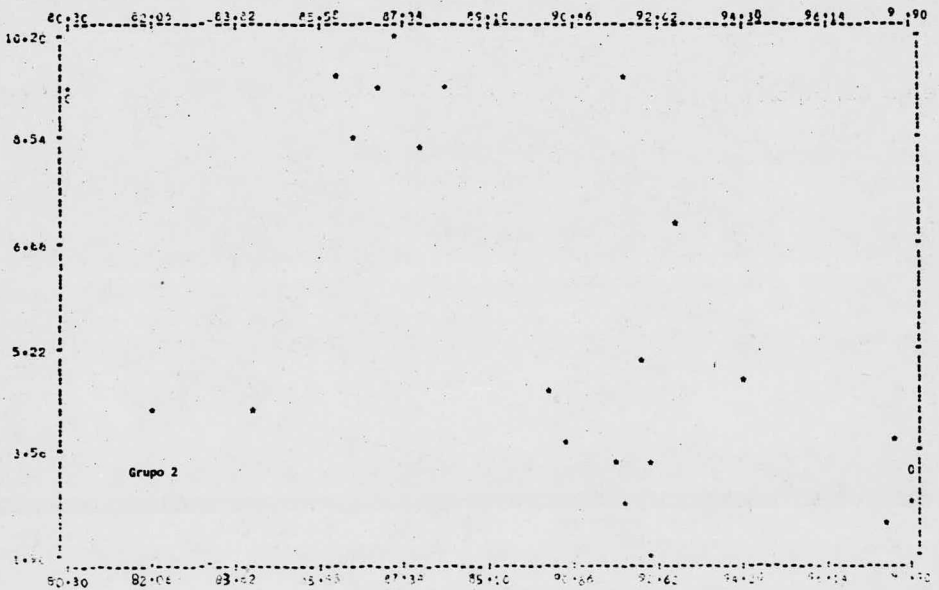
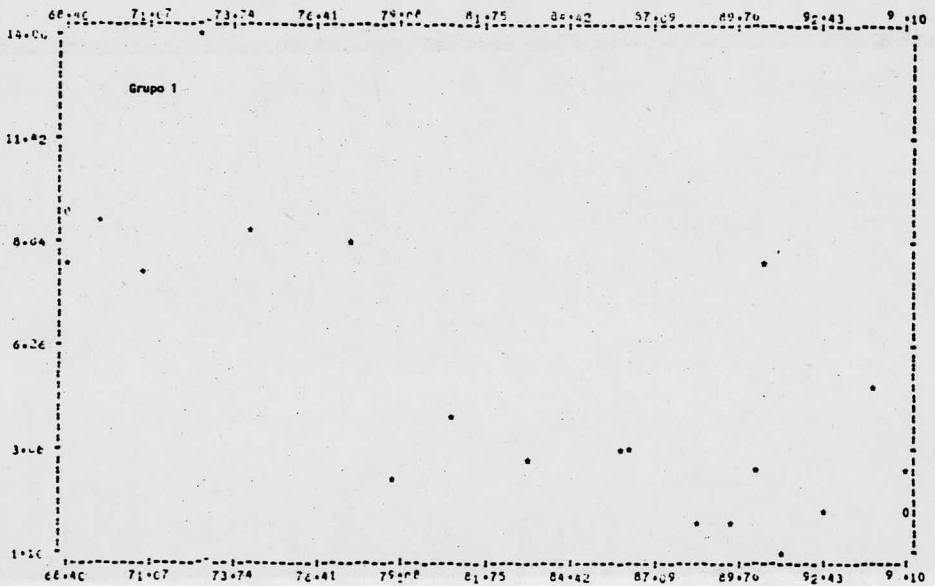


Figura 4

% AROMATICOS vs. INDICE DE OCTANO

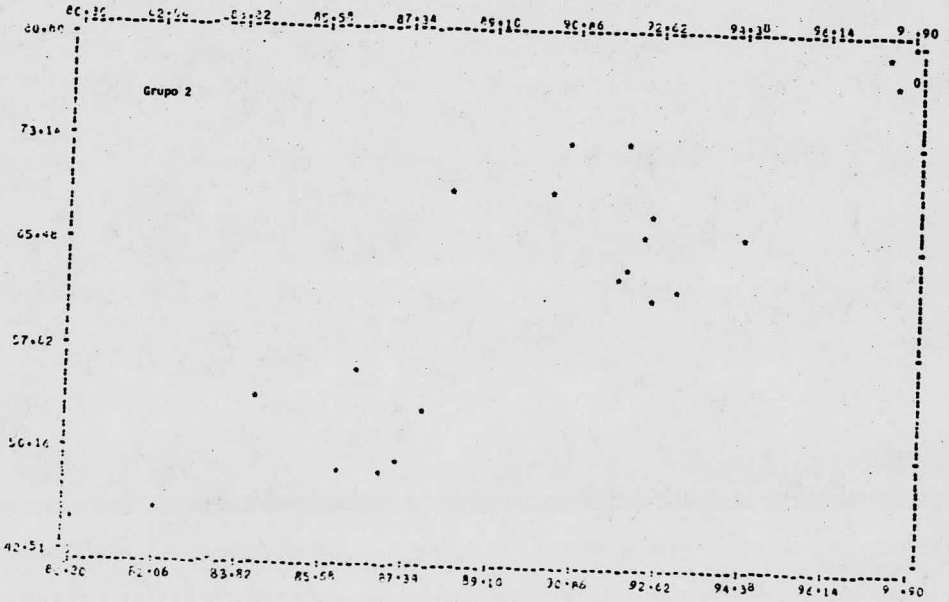
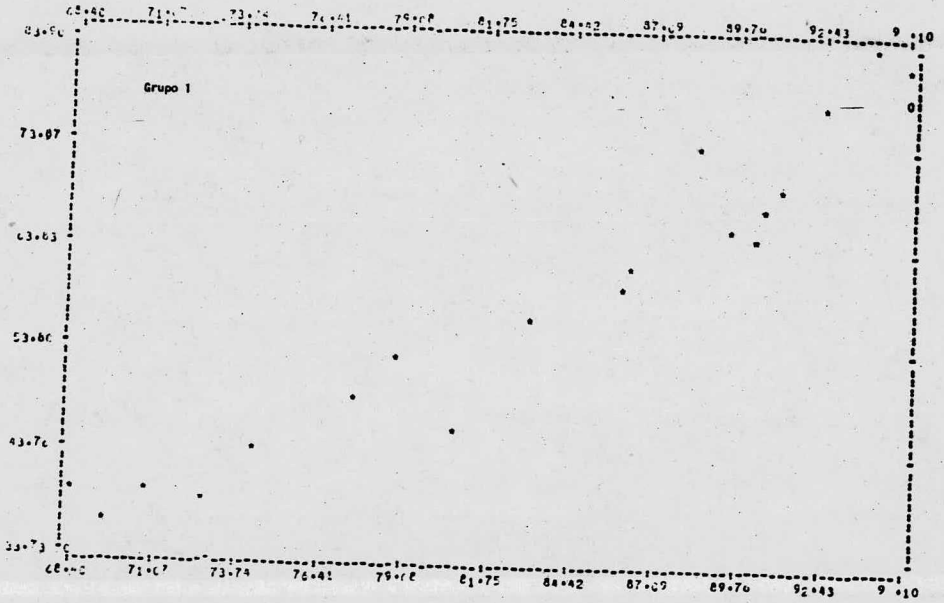


Figura 5

ABSORBANCIA ($\lambda = 220$ mm) vs. INDICE DE OCTANO

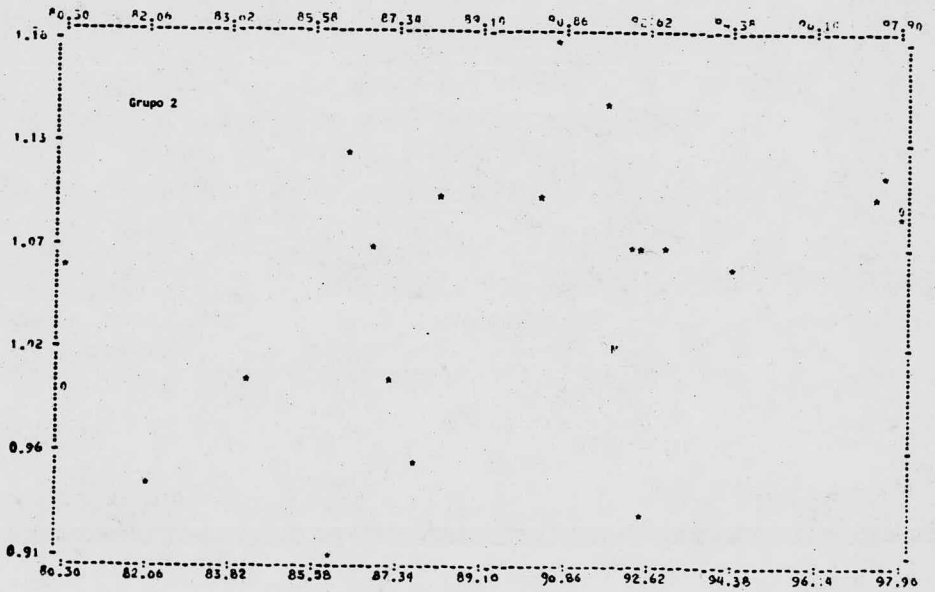
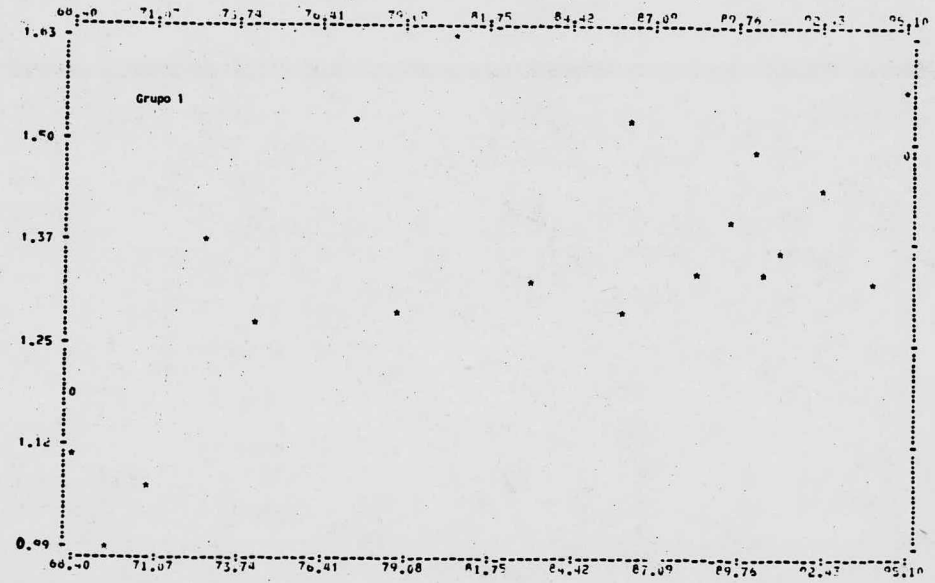


Figura 6

ABSORBANCIA ($\lambda = 254 \text{ nm}$) vs. INDICE DE OCTANO

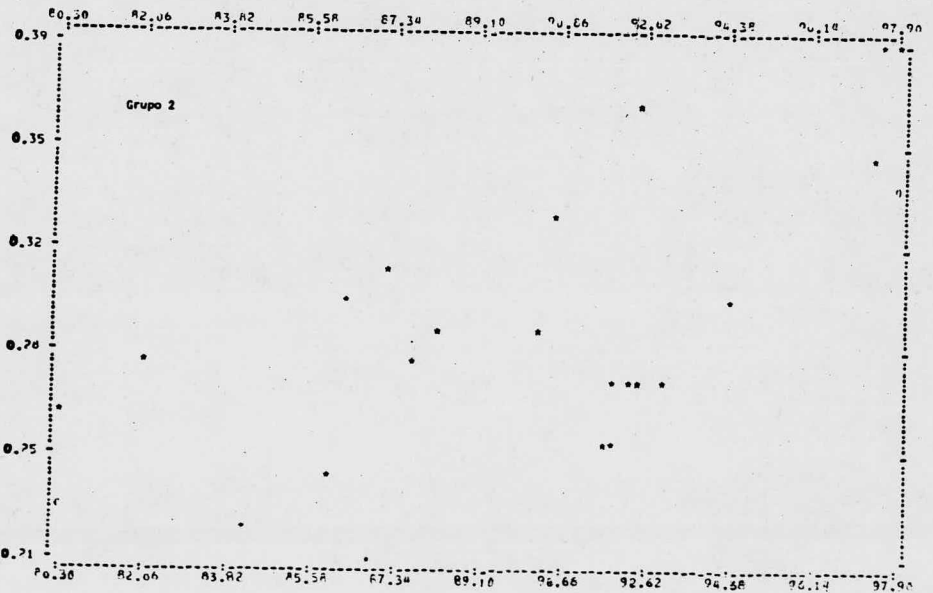
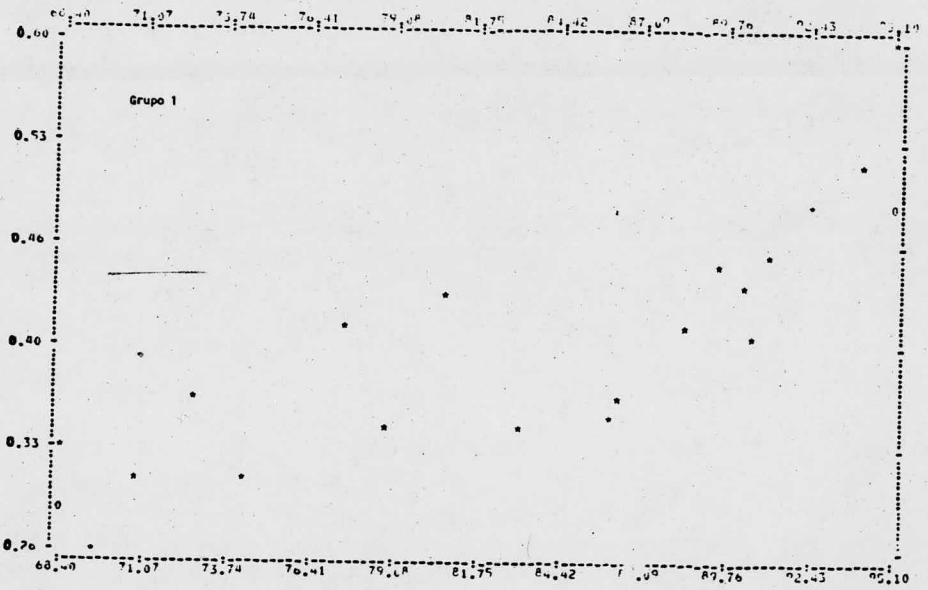


Figura 7

ABSORBANCIA ($\lambda = 262 \text{ mm}$) vs. INDICE DE OCTANO

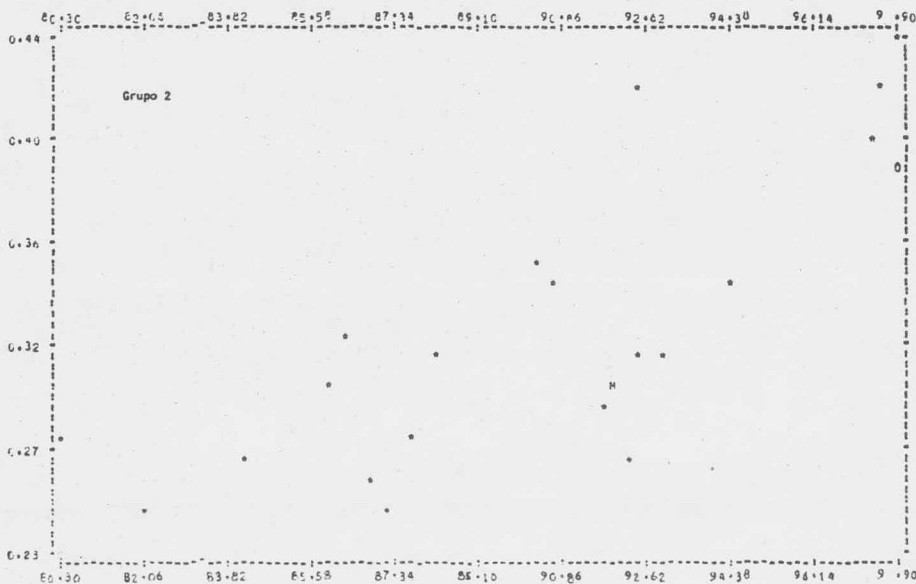


Figura 8

INDICE DE REFRACCION vs. INDICE DE OCTANO

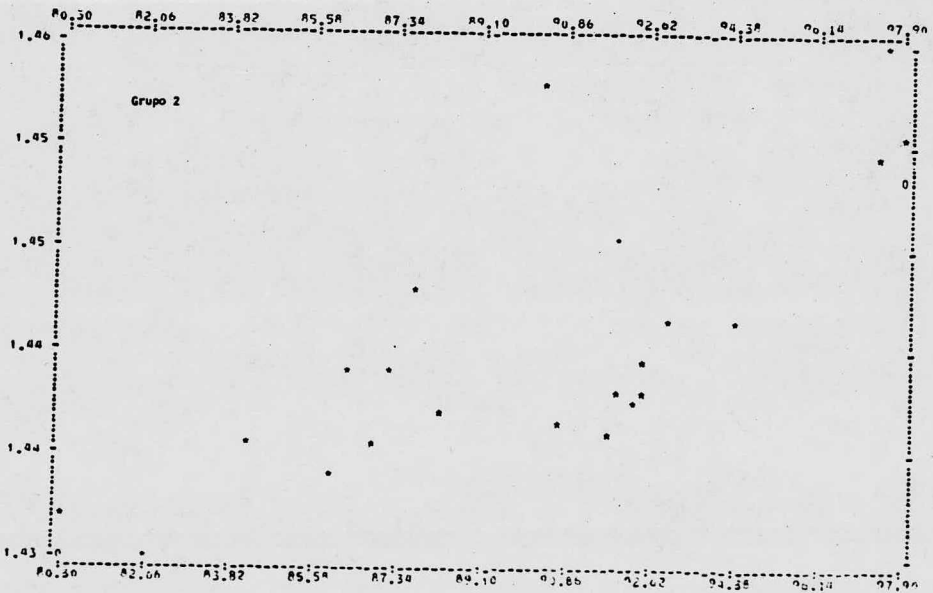
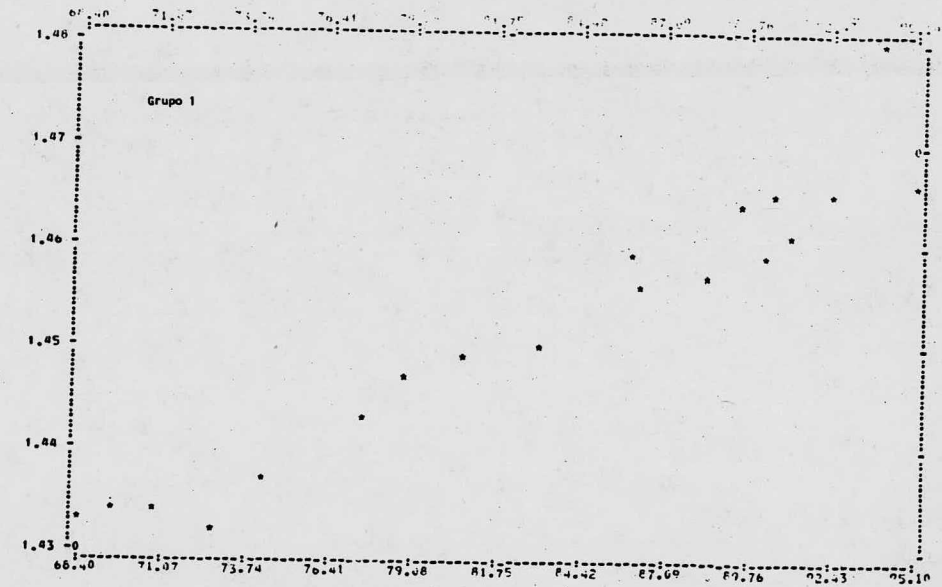


Figura 9

DENSIDAD vs. INDICE DE OCTANO

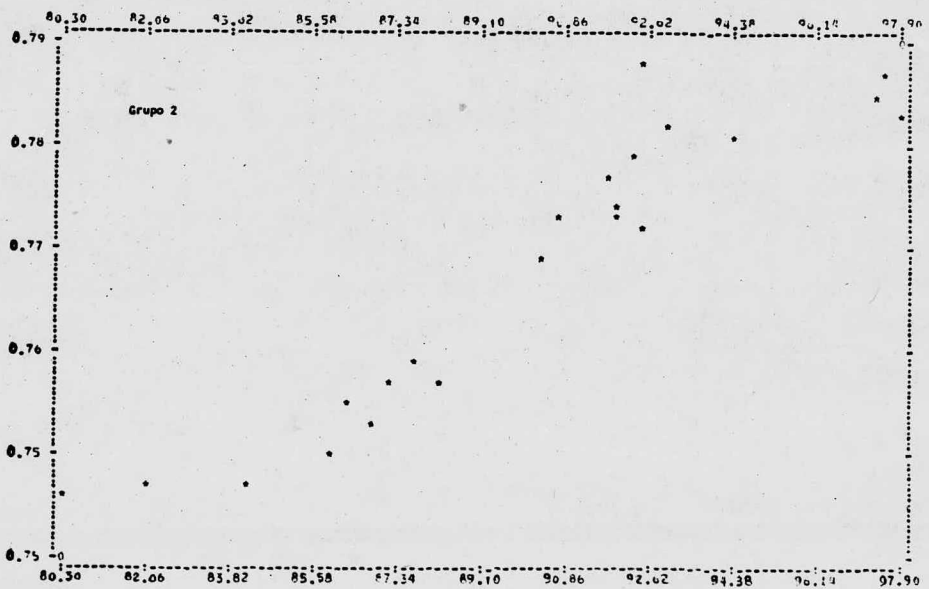
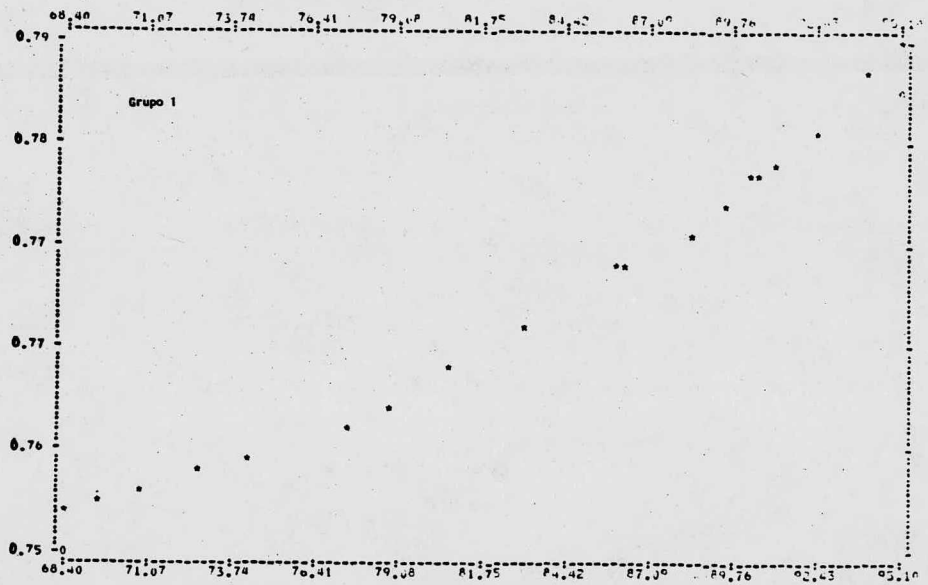
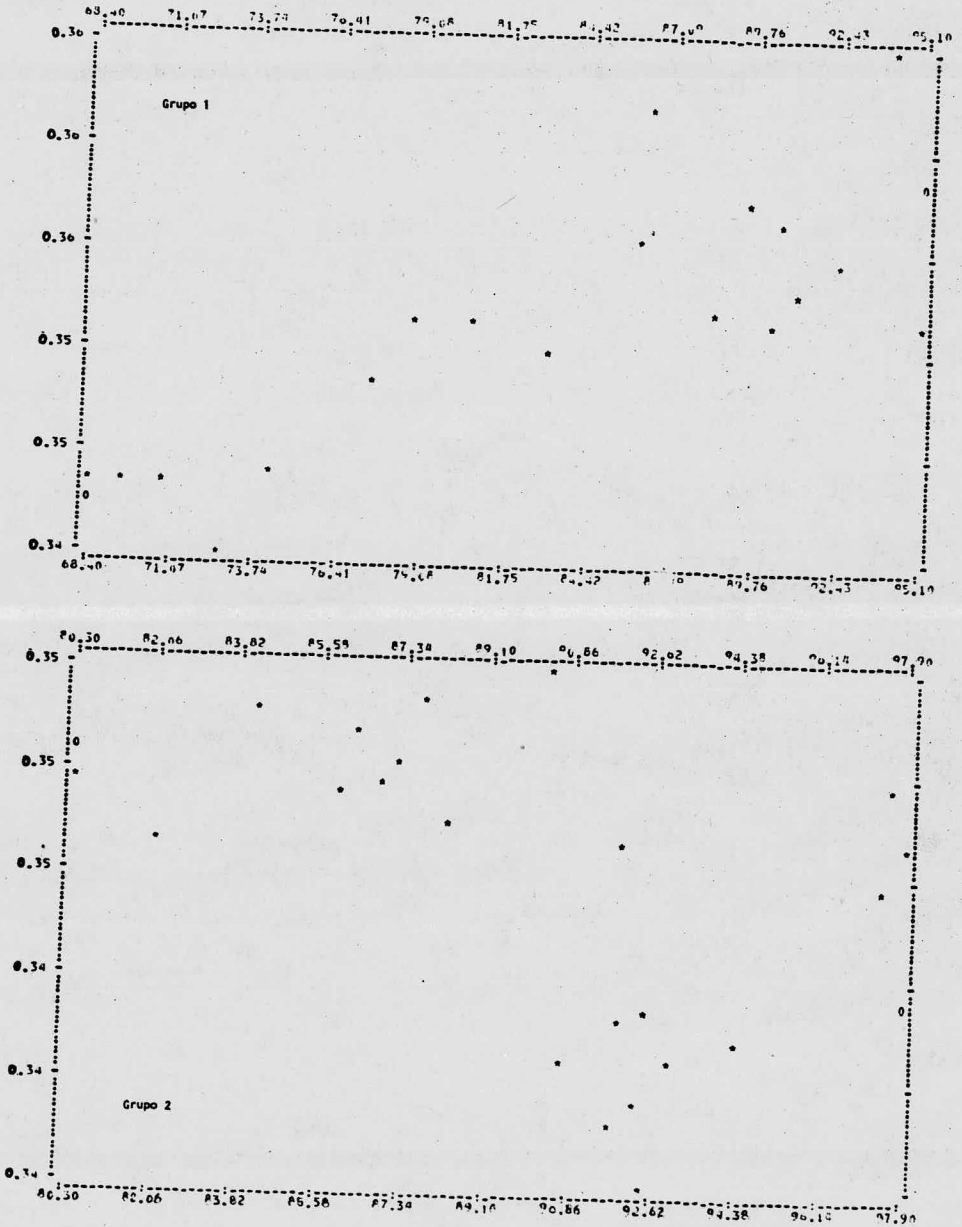


Figura 10

REFRACCION ESPECIFICA vs. INDICE DE OCTANO



Observaciones sobre las Gráficas. -

Quizá lo más aparente al observar las representaciones gráficas es la alta dispersión que se presenta en casi todos los casos. Solo en algunas de las gráficas se observa que los puntos sigan una trayectoria más o menos definida y con tendencia lineal. Podríamos citar entre estos principalmente a índice de octano vs. % de aromáticos e índice de octano vs. densidad. En los demás casos, la alta dispersión no muestra tendencias claras, a tal grado que algunas de las gráficas dan la impresión de ser puntos distribuidos al azar.

Otra observación de importancia es que las gráficas del grupo 2 muestran en su mayoría una dispersión más alta, es decir distribuciones menos ordenadas, que las gráficas correspondientes del grupo 1 en cada caso. Esta observación, así como la estimación subjetiva de que en los casos en los que se observa alguna tendencia, no siguen tendencias iguales ambos grupos, lleva a pensar en que los grupos sean significativamente diferentes en cuanto a las re - laciones en estudio.

Métodos Estadísticos. -

A partir de la observación de las gráficas, surge la necesidad de cuantificar la información principalmente en dos aspectos:

- a) Hasta qué punto se pueden considerar pertenecientes a la misma población el grupo 1 y 2, en cuanto a las relaciones que presenta cada grupo entre el índice de octano y las de-

más variables estudiadas.

- b) Qué grado de correlación que existe entre el índice de octano y cada una de las variables

En cuanto al primer punto, para evaluar la diferencia de comportamiento entre los dos grupos se planteó la hipótesis nula en cuanto a la igualdad de un modelo lineal ajustado en cada caso. Siendo la hipótesis alternativa que los modelos lineales, que representan a cada grupo para cada relación del índice de octano, fuesen diferentes, se aplicó una prueba de **F** utilizando las sumas de los cuadrados de los errores de la regresión lineal aplicada a cada grupo por separado, así como la de la regresión aplicada a ambos grupos juntos y haciendo este tratamiento para cada uno de los casos (I.O. vs D, etc.) (14).

En la siguiente ecuación se muestra el cálculo de la :

$$F = \frac{(SCT - SCS)/GLR}{SCS/GLT}$$

Donde:

SCT La suma de los cuadrados de los errores para la regresión de ambos grupos juntos.

SCS La suma de las sumas de los cuadrados de los errores obtenidos para cada grupo por se parado.

GLR Los grados de libertad para la prueba de (en este caso son 2). Los grados de libertad para la regresión de ambos grupos, 37 .

A través del valor de F podemos obtener la probabilidad de que la diferencia entre las dos muestras, estadísticamente hablando, se deba al azar (α) y asimismo la confiabilidad con que se puede afirmar que son diferentes ($100(1 - \alpha)$).

Quisiera aclarar que resulta válida esta evaluación utilizando los modelos lineales ajustados en cada caso; dado que por un lado, lo que nos interesa es estimar la diferencia entre ambos grupos en cuanto a la relación del índice de octano con cada una de las variables y por otro lado, se debe utilizar siempre el modelo más simple posible, y en ninguno de los casos se observa una relación definida claramente, que se aleje de la linealidad.

Para resolver el punto b) se decidió calcular los coeficientes de correlación en cada caso, así como realizar una prueba de t para establecer la confiabilidad sobre dicho coeficiente.

Para realizar todos estos cálculos se utilizó el programa MULTR del paquete estadístico BASIS (15) y la computadora Burroughs - - 6700 de los cuáles dispone el centro de servicios de cómputo de la UNAM.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación, en las tablas IX y X.

T A B L A I X

Resultados de las Pruebas de F para Evaluar la
Diferencia entre los dos Grupos en cuanto a la Rela-
ción I. O. vs cada una de las Variables, suponiendo
un Modelo Lineal

Variable	2, 37	(1)	Conf. (%)
% Parafinas	4.07	0.025	97.5
% Naftenos	4.14	0.025	97.5
% Aromáticos	12.38	0.001	99.9
Absorbancia ($\lambda = 220$ nm)	45.63	0.001	99.9
Absorbancia ($\lambda = 254$ nm)	50.65	0.001	99.9
Absorbancia ($\lambda = 262$ nm)	65.10	0.001	99.9
Indice de Refracción	81.93	0.001	99.9
Densidad	54.48	0.001	99.0
Refracción Específica	38.26	0.001	99.9

T A B L A X

Coefficientes de Correlación

Variable	Grupo 1		Grupo 2	
	Coef.	Conf.	Coef.	Conf.
% Parafinas	0.607	99.5	- 0.862	100.0
% Naftenos	0.711	99.9	- 0.559	99.4
% Aromáticos	0.964	100.0	0.877	100.0
Absorbancia ($\lambda = 220$ nm)	0.588	99.3	0.377	91.8
Absorbancia ($\lambda = 254$ nm)	0.817	99.9	0.616	99.8
Absorbancia ($\lambda = 262$ nm)	0.886	100.0	0.741	99.9
Indice de Refracción	0.963	100.0	0.740	99.9
Densidad	0.985	100.0	0.939	100.0
Refracción Específica	0.804	99.9	0.436	95.8

Observaciones sobre los Resultados Estadísticos.-

A partir de la tabla IX resulta evidente que las relaciones entre el índice de octano y las otras variables estudiadas, son diferentes para los dos grupos de muestras trabajadas, al menos en el contexto de este estudio. La confiabilidad con que podemos afirmar que los dos grupos son diferentes en cuanto a la relación entre el índice de octano y cada una de las variables es para todos los casos por lo menos del 97.5 % , y en la mayoría superior al 99.9 % .

Si bien de lo anterior solo podemos concluir con seguridad que estos dos grupos de muestras en concreto son distintos en los as pectos aquí tratados, la diferencia es tan notable que resulta pro bable que el origen de las muestras reformadas sea de gran trascendencia sobre las relaciones estudiadas.

Si bien los resultados obtenidos a este respecto nos dirigen forzosamente hacia la ampliación de este tipo de estudios (quizá con muestras con una variedad mayor en cuanto a su origen, para ob tener conclusiones más sólidas), por lo pronto es claro que de hacerse el montaje de un sistema de análisis indirecto como el aquí propuesto, será necesario verificar que la relación utilizada siga siendo de utilidad al cambiar el origen de los reformados, así como recalibrar el sistema una vez verificado lo anterior.

Por otro lado, a partir de la tabla X podemos hacer las siguientes observaciones:

El grado de correlación es similar para ambos grupos de muestras en cada caso, o sea en cada relación estudiada.

Si bien el grupo 2 obtiene correlaciones más bajas que el grupo 1 en casi todos los casos, esto se debe probablemente a la mayor dispersión observada para dicho grupo, y podemos observar en cambio que cuando la correlación es alta en una relación para un grupo, también es relativamente alta para el otro grupo en la misma relación, y lo mismo sucede para las correlaciones bajas.

Las únicas excepciones a esta observación las constituyen: la relación Índice de Octano vs % de parafinas, en donde el grupo 2 obtiene una correlación alta (0.862), con respecto a las demás correlaciones de dicho grupo, mientras que para el grupo 1 la correlación correspondiente es relativamente baja (0.607). Asimismo en la relación Índice de Octano vs Refracción Específica, los valores de 0.804 (grupo 1) y 0.436 (grupo 2) no son similares propiamente.

Sin embargo, a excepción de estos dos casos, podemos afirmar que el comportamiento es similar para ambos grupos, especialmente en los casos de alta correlación, circunstancia que aumenta nuestra confiabilidad sobre los resultados.

Tanto para el grupo 1 como para el grupo 2, las variables que presentan el mayor grado de correlación con el índice de octano son la densidad y el 1% de aromáticos. Enseguida les siguen, a excepción hecha del % de parafinas para el grupo 2, el índice de refracción y la absorbancia a 262 nm. Para las demás variables, los coeficientes de correlación son demasiado bajos.

Siendo el % de Aromáticos y la Densidad los de mayor correlación para ambos grupos, correlación relativamente alta (hasta 0.985) hemos considerado que son estas dos variables a las cuales podemos atribuirles una clara y estrecha relación con el índice de octano.

La Densidad, variable que obtiene la más alta correlación para ambos grupos (0.985 y 0.939) es, dada la sencillez de su determinación, la variable ideal para establecer un sistema de determinación indirecta del índice de octano, por lo que se refiere a este estudio.

Por otro lado, si bien la determinación del % de Aromáticos no es tan sencilla, y quizás un montaje de determinación indirecta a través del % de aromáticos no sería de gran utilidad; sí podemos decir que el hecho de que se obtengan en este estudio altas correlaciones entre el % de aromáticos y el índice de octano, resultado que concuerda con el conocimiento actual en este sentido, da una mayor solidez y credibilidad a este estudio.

Dado que la relación que resultaría de mayor utilidad para una determinación indirecta del índice de octano es la existente entre dicho índice y la densidad, se decidió estudiar un poco más dicha relación.

En las gráficas que corresponden a esta relación (Fig. 9) se puede observar una ligera tendencia hacia una curva del tipo exponencial.

Con la idea de lograr una mejor aproximación a la relación real existente, se hizo un ajuste de curvas con dos modelos: una exponencial $y = a e^{bx}$ ($a > 0$) y una curva del tipo $y = ax^b$ ($a > 0$), donde a y b son constantes.

Sin embargo, en ninguno de los casos se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a los obtenidos por regresión lineal. En el mejor de los casos se obtuvieron coeficientes del mismo orden.

Por lo anterior, entre los modelos ensayados, el que mejor re presenta la relación entre índice de octano y densidad es el - lineal.

Si bien todo lo comentado anteriormente, resulta evidente la necesidad de ampliar los estudios en este sentido, consideramos que este trabajo ha sentado un paso de importancia al mostrar evidencia de que existen relaciones entre el índice de octano y otras propiedades que podrían ser utilizadas para la determinación indirecta de este último.

REFERENCIAS

1. Whuitier P. "Le Petrole: Raffinage et Genie Chimique". Tomo I, cap. III, Editions Technip, Paris, 1965.
2. Gates B. C., Katzer J. R. y Cosehut G. "Chemistry of Catalitic Processes", Cap. 3, McGraw-Hill Book Co., 1978.
3. "Fuels and their Effects on Engine Performance", Ethy - Corporation, U. S. A., 1951.
4. "Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor Fuels by the Research Method", ASTM 02699-75.
5. Boletín Técnico Hewlett-Packard, No. 1791.
6. "Octane Blending Values of Pure Hydrocarbons", Tech Memo, Dupont Petroleum Chemicals, No. RT-9005.
7. Katz L. Donald et al. "Handbook of Natural Gas Engineering", McGraw-Hill Book Company, Inc., 1959.
8. Washburn H. W., Wiley H. F. y Rock S. M. "The Mass - Spectrometer as an Analytical Tool", Ind. and Eng. Chem.

9. Silverstein R. M., Bassler G. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Wiley International, 2a. Edición, 1967.
10. Grum Frank, "Visible and Ultraviolet Spectrophotometry", Cap. III, parte III B, Vol. 1 del "Techniques of Chemistry", Editores: Weissberger and Rossiter, Wiley Interscience.
11. Smith J. C., "The General Properties of Matter", Edward Arnold & Company, Londres, 1953.
12. Batsanov S. S. "Refractometry and Chemical Structure", D. Van Nostrand Company, Inc., 1967.
13. "Standard Method of Test for Hydrocarbon Types in Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry", ASTM : D2789-71.
14. Mendez, Ignacio. Comunicación Personal.
15. "Advanced Statistical Inquiry System (BASIS), Large Systems, User's Manual, Burroughs Corporation, Detroit, Michigan 48232, 1975.

TESIS



Tesis por computadora

Medicina 25 Local 2
Tel. 550-87-98

Frente a la Facultad de Medicina
Ciudad Universitaria