

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**"HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS  
PROVENIENTES DE LA COMBUSTIÓN EN  
FUENTES MÓVILES"**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**  
**LUIS FELIPE ACEVEDO PORTILLA**

México, D.F.

1998

266669

TESIS CON



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

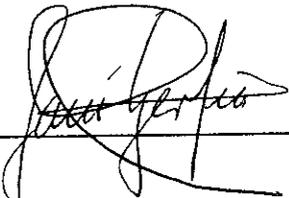
**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS Y AYALA.  
**VOCAL:** Prof. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES.  
**SECRETARIO:** Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA .  
**1ER. SUPLENTE:** Prof. JOSEFINA ADRIANA VERDEJO COSS Y LEÓN.  
**2DO. SUPLENTE:** Prof. AMANDO JOSÉ PADILLA RAMÍREZ.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Departamento de Fisicoquímica.  
Facultad de Química, U.N.A.M.

**ASESOR:**  
**DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS Y AYALA.**



---

**SUSTENTANTE:**  
**LUIS FELIPE ACEVEDO PORTILLA.**



---

## ***Dedicatoria***

A mi madre.

A mi padre.

A mi hermano.

A mis maestros.

A mis amigos.

A las demás personas que confiaron en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al Dr. Francisco Javier Garfias y Ayala, Maestro y Amigo.*

A la Maestra Natalia de la Torre, por su amistad y alegría.

A todos aquellos con los que, durante las diferentes etapas de mi vida, he compartido alegrías y tristezas, triunfos y fracasos y demás aspectos que influyen de manera esencial para crecer como persona y que jamás se olvidan.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por fortalecer mi espíritu.

A la UNAM, PEMEX e IMP, por el apoyo otorgado para la realización de esta tesis.

## Índice

**Capítulo I Introducción**

1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Hipótesis	2

**Capítulo II Antecedentes**

2.1 Motores Diesel	3
2.2 Combustible Diesel	4
2.2.1 Definición de las propiedades del diesel	7
2.3 Emisiones de motores diesel	19
2.3.1 Humo	19
2.3.2 Compuestos aromáticos	20
2.3.3 Toxicidad de las emisiones de diesel	20
2.3.4 Hidrocarburos Poliaromáticos (HPA). (Composición y Toxicidad)	25

**Capítulo III Análisis de la ecuación para calcular el Índice de Cetano**

3.1 Norma ASTM-D-976	31
3.2 Norma ASTM-D-4737	34
3.3 Contribución de las variables al valor del Índice de Cetano	39
3.3.1 Norma ASTM-D-976	39
3.3.2 Norma ASTM-D-4737	43
3.4 Comparación de las dos normas	47
3.5 Densidades de algunos compuestos	48

**Capítulo IV Calidad del diesel mexicano**

4.1 Petróleo Crudo	52
4.1.1 Petróleo Crudo Mexicano	52
4.2 Análisis de las propiedades del diesel mexicano	55

4.2.1 Temperatura del 50% recuperado	56
4.2.2 Temperatura del 10% recuperado	57
4.2.3 Temperatura del 90% recuperado	59
4.2.4 Peso específico	60
4.2.5 Viscosidad	61
4.2.6 Punto de inflamación	63
4.2.7 Contenido de azufre	64
4.2.8 Contenido de compuestos aromáticos	65
4.2.9 Índice de cetano	66
4.2.10 Número de lotes analizados	67
<b>Capítulo V El Índice de Cetano en el diesel mexicano</b>	
5.1 Análisis estadístico del Índice de Cetano	68
5.1.1 Norma ASTM-D-976	68
5.1.2 Norma ASTM-D-4737	69
5.2 Tendencia del Índice de Cetano en las refinerías mexicanas	71
5.2.1 Cadereyta, N. L.	72
5.2.2 Ciudad Madero, Tamps.	72
5.2.3 Minatitlán, Ver.	73
5.2.4 Salamanca, Gto.	74
5.2.5 Salina Cruz, Oax.	74
5.2.6 Tula, Hgo.	75
5.3 Correlaciones entre las propiedades del diesel	76
5.3.1 Temperatura del 10% recuperado	77
5.3.2 Temperatura del 90% recuperado	78
5.3.3 Peso específico	78
5.3.4 Viscosidad	78
5.3.5 Temperatura de inflamación	79
5.3.6 Contenido de azufre	79
5.3.7 Contenido de aromáticos	79

5.4 El Índice de Cetano como variable independiente	79
5.4.1 Viscosidad	80
5.4.2 Temperatura de inflamación	80
5.4.3 Contenido de azufre	81
5.4.4 Contenido de aromáticos	81
Capítulo VI Calidad del diesel mexicano a nivel Internacional	82
Capítulo VII Conclusiones	97
Bibliografía	101

## Capítulo I

### Introducción

#### 1.1 Planteamiento del problema

El índice cetano del diesel se calcula generalmente a partir de ecuaciones en las que las variables independientes son propiedades fácilmente medibles del diesel. A mayor índice de cetano, el diesel es de mejor calidad. En la norma ASTM-D-976 se utiliza la densidad y la temperatura del 50% recuperado para calcular el índice cetano y en una norma reciente, la ASTM-D-4737 las variables independientes son la densidad y las temperaturas del 10, 50 y 90% recuperado. La norma mexicana NOM-086 establece que el índice cetano puede calcularse con la ecuación que proporciona la primera norma. Otras propiedades normadas del diesel pueden depender en mayor o menor medida de las cuatro propiedades del diesel antes mencionadas así como del índice de cetano. Las relaciones que pudieran existir entre las diferentes propiedades son complejas y un objetivo que se persigue en el presente trabajo consiste en identificarlas.

El diesel mexicano debe cumplir especificaciones nacionales, pero en virtud de que hay sobrantes de producción, es necesario exportarlo y por ello también debe satisfacer normas de otros países, en particular la estadounidense por tratarse de un mercado cercano e importante.

## 1.2 Objetivos

1.2.1 Determinar la calidad del diesel mexicano.

1.2.2 Establecer la calidad del combustible mexicano en el ámbito internacional.

1.2.3 Determinar, en lo posible, cuáles son las características del diesel que afectan el volumen de emisiones contaminantes a la atmósfera.

1.2.4 Determinar cuáles son en la práctica las variables que tienen mayor relevancia en el índice cetano calculado mediante las ecuaciones que proporcionan las normas ASTM-D-976 y D-4737.

1.2.5 Establecer otras correlaciones que pudieran existir entre las propiedades del diesel en las refinerías del país.

## 1.3 Hipótesis

Demostrar que la densidad, las temperaturas de destilación del 10, 50 y 90% recuperado y el índice de cetano influyen en otras propiedades del diesel como la viscosidad, el punto de inflamación, la concentración de aromáticos y la temperatura de escurrimiento, entre otros.

## Capítulo II

### Antecedentes

#### 2.1 Motores Diesel

Rudolph Diesel (1858-1913) desarrolló una máquina de combustión interna con el fin de mejorar la eficiencia térmica de los motores de ignición de gasolina, a finales del s. XIX. La máquina prescinde de bujías y la ignición de la mezcla se logra al incrementarse la temperatura de la mezcla por compresión.

En un motor de gasolina<sup>E1</sup> suele comprimirse la mezcla aire-combustible a aproximadamente una novena parte de su volumen inicial, y ésta se inflama por la chispa que produce una bujía. En un motor diesel, la mezcla aire-combustible se comprime mucho más que en uno de gasolina y la ignición se logra por las altas temperaturas que se alcanzan en el cilindro. La elevada relación de compresión de los motores diesel hace que el trabajo de los gases de combustión sea más eficiente que en los motores de gasolina. Los motores diesel manejan una relación de compresión de 15:1 para automóviles y camiones y, de 23:1 para maquinaria pesada.

En los camiones, el aire se comprime para que ingrese a los cilindros con una presión de 2.5 a 6.25 kPa y a una temperatura de 105 °C, aproximadamente, el cual al comprimirse aún más en el cilindro eleva la temperatura a 500-600 °C; al mismo tiempo un chorro de diesel

se inyecta a altas presiones (200-300 kg/cm<sup>2</sup>), que por la elevada temperatura se inflama espontáneamente (explota), y la presión de los gases producidos empujan el émbolo.

La energía aprovechada del combustible por la máquina diesel es de 5 a 10% mayor que la de un motor de gasolina. El diesel puede inyectarse de dos formas al cilindro: directa o indirectamente. Los motores de inyección directa, utilizados en condiciones de trabajo pesado y largos recorridos, son lentos pero eficientes y de 3 a 4 veces más durables que los motores de gasolina.

Los automóviles con motores diesel generalmente son de inyección indirecta, es decir, el combustible se inyecta a una cámara pequeña muy caliente anterior al cilindro, en donde, el diesel se calienta y homogeneiza, facilitándose así su combustión ulterior en el cilindro.

Las pérdidas térmicas que sufre una máquina de inyección indirecta la hacen menos eficiente que una de inyección directa. El aspecto más crítico de un motor de inyección directa es la calidad del combustible.

## 2.2 Combustible Diesel

Los motores diesel<sup>E1</sup> requieren un combustible con cierta proporción de hidrocarburos ligeros y pesados. Los hidrocarburos ligeros (altamente inflamables) facilitan el arranque y favorecen el calentamiento del motor. Los hidrocarburos pesados (poco

inflamables) mejoran el rendimiento.

Los hidrocarburos que ebulen en un intervalo de 150 a 300 °C se consumen en su mayor parte durante la combustión y por lo mismo emiten bajos niveles de contaminantes. Los hidrocarburos *parafínicos* cumplen con estas características y por ello son los principales componentes del diesel.

En cuanto a su densidad, las parafinas son las más ligeras, los naftenos son medianamente pesados y los compuestos aromáticos son las fracciones más pesadas del diesel.

A partir de estas consideraciones la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) en la norma D-975, en la revisión de 1990, establece 3 grados (tipos) de combustible para las distintas aplicaciones de las máquinas diesel:

Grado No. 1-D: Para condiciones específicas. Combustible proveniente de destilados ligeros para vehículos diesel en aplicaciones que requieran una alta volatilidad.

Grado No. 2-D: Para condiciones generales. Combustible proveniente de destilados medios para vehículos e incluso para otro tipo de maquinaria, utilizado especialmente en condiciones donde existan variaciones frecuentes de velocidad y de exigencia al motor.

Grado No. 4-D: Combustible de destilados pesados o una mezcla de destilados y aceite residual, para uso en maquinaria industrial, en donde las velocidades sean constantes (medias o bajas) y las exigencias al motor también se mantengan constantes.

Las especificaciones para los tres grados de diesel se presentan en la Tabla 1.

A partir de 1993, la ASTM establece dos tipos de diesel adicionales: los grados 1-D y 2-D, ambos con un bajo contenido de azufre. La norma D-975 considera a un combustible como bajo en azufre cuando su concentración es menor a 500 p.p.m. (0.05% en peso).

Además, en ésta revisión, para todos los combustibles diesel, se especifica que si el número cetano es menor a 40, la cantidad de compuestos aromáticos debe ser inferior a 35% en volumen.

La norma D-975 se aplica a nivel nacional en los Estados Unidos, pero existe en ese país el estado de California que se rige por especificaciones propias. Las especificaciones para las ciudades de San Diego, Los Ángeles, San Francisco, Berkeley, Santa Bárbara y Sacramento aparecen en la Tabla 2.

Por otra parte, la Norma Oficial Mexicana (NOM-086-ECOL-1994) establece las especificaciones de protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. Para el caso de los tres tipos de diesel que produce Petróleos Mexicanos (Pemex), las especificaciones aparecen en las Tablas 3, 4 y 5.

El combustible que se analizará en este trabajo se clasifica en la NOM-086 como Diesel Sin (que recientemente se denomina Pemex Diesel), el cual, correspondería al grado 2-D de acuerdo a la norma estadounidense ASTM-D-975 y a un Diesel General según las

especificaciones de California.

A continuación definiremos las distintas propiedades reguladas.

### 2.2.1 Definición de las propiedades del diesel

#### a) Peso específico, densidad relativa

La densidad relativa es el resultado de dividir la masa de un volumen dado de diesel a una temperatura ( $t$ ) entre la masa de un volumen igual de agua a 4 °C; o bien, es el cociente de la densidad del diesel a una temperatura ( $t$ ) entre la densidad del agua a 4 °C. La densidad del agua a 4 °C es 1 g/cm<sup>3</sup>.

Si en lugar de masas se emplean pesos, se define de manera análoga el peso específico. El peso específico y la densidad relativa son equivalentes, por lo que se utilizan indistintamente.

#### b) Temperaturas de destilación

Temperatura inicial de ebullición (TIE): La temperatura a la cual aparece la primera gota de condensado.

Temperatura de un por ciento recuperado (Tx): La temperatura a la cual destila un cierto porcentaje (x) del volumen inicial de diesel.

Temperatura final de ebullición (TFE): La temperatura máxima alcanzada durante la prueba de destilación.

Todas las temperaturas anteriores deben estar corregidas a la presión atmosférica.

**c) Temperatura de inflamación<sup>P1</sup>**

La temperatura mínima a la cual los vapores de diesel se quemen al aplicarles una pequeña flama bajo condiciones estándar.

**d) Temperatura de escurrimiento**

La temperatura mínima a la cual el diesel fluye bajo ciertas condiciones experimentales.

**e) Temperatura de nublamiento**

La temperatura a la cual aparece una nube o cristales de parafina (cera), cuando el diesel se enfría bajo ciertas condiciones experimentales.

**f) Número cetano e índice cetano<sup>P1</sup>**

La forma práctica de referir la facilidad de ignición de un combustible que se suministra a un motor diesel es mediante el número cetano; mientras mayor sea este número el diesel se quemará más fácilmente. El método generalmente utilizado para medir la facilidad de ignición es el propuesto en la norma ASTM-D-613. El número cetano del diesel se determina comparando su facilidad de ignición bajo condiciones de operación estándar con la de mezclas de dos combustibles de números cetano conocidos. Los combustibles de referencia son el n-hexadecano (n-cetano) que tiene por definición un valor de 100 y el heptametil-nonano, una parafina muy ramificada, con un valor asignado de 15. Cuando el combustible tiene la misma

facilidad de ignición que una mezcla determinada de los combustibles, su número cetano se expresa como:

$$\text{Número cetano} = \% \text{ n-cetano} + 0.15 * (\% \text{ heptametil nonano})$$

Idealmente, el número cetano de un combustible debería determinarse experimentalmente en una máquina tipo CFR (por sus siglas en inglés, Cooperative Fuel Research). Desafortunadamente, la pruebas experimentales suelen ser poco precisas debido a los errores causados por desajustes en la máquina y, por ello, se prefiere calcular el número cetano a partir de expresiones que lo relacionan con la densidad y las temperaturas de destilación. La norma correspondiente es la ASTM-D-976. En las dos ecuaciones que se presentan a continuación, la primera expresa la temperatura en grados Fahrenheit y la segunda en grados Celsius.

$$\begin{aligned} \text{Índice Cetano Calculado} = & -420.34 + 0.016 G^2 + 0.192 G \log M + \\ & 65.01 (\log M)^2 - 0.0001809 M^2 \end{aligned}$$

o bien,

$$\begin{aligned} \text{Índice Cetano Calculado} = & 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - \\ & 0.554 B + 97.803 (\log B)^2 \end{aligned}$$

en donde,

$G$  = Grados API

$M$  = Temperatura de destilación del 50% en °F, corregida a la presión atmosférica

$D$  = Densidad a 15 °C en g/mL

$B$  = Temperatura de destilación del 50% en °C, corregida a la presión atmosférica

Estas fórmulas se revisan permanentemente y próximamente, un nuevo método para calcular el índice cetano (norma ASTM-D-4737) sustituirá al método de la norma ASTM-D-976. La nueva fórmula se conoce como el índice cetano calculado (ICC) y es una ecuación que contiene cuatro variables independientes, a saber:

$$\text{ICC} = 45.2 + 0.0892 T_{10N} + (0.131 + 0.901 B) T_{50N} + (0.0523 - 0.421 B) T_{90N} + 0.00049 (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107 B + 60 B^2$$

en donde,

$D$  = Densidad a 15 °C

$D_N = D - 0.85$

$B = e^{-3.5DN} - 1$

$T_{10}$  = Temperatura de destilación del 10% en °C, corregida a la presión atmosférica

$T_{10N} = T_{10} - 215$

$T_{50}$  = Temperatura de destilación del 50% en °C, corregida a la presión atmosférica

$T_{50N} = T_{50} - 260$

$T_{90}$  = Temperatura de destilación del 90% en °C, corregida a la presión atmosférica

$T_{90N} = T_{90} - 310$

Este último método es particularmente aplicable para los grados

1-D y 2-D de diesel (especificados en la norma ASTM-D-975) y para combustibles con temperaturas de destilación del 90% menores a 382 °C. El índice cetano y el número cetano se relacionan, ya que el último es mayor que el primero en 2 unidades.

En el Reino Unido entró en vigor en 1989, una nueva especificación para el diesel, que exige un número cetano mínimo de 48 y un índice cetano mínimo de 46. Para 1993 en toda Europa, el número cetano mínimo era 49 y el índice cetano 46. En 1994, la ACEA (Asociación Europea de fabricantes de automóviles) estableció un número cetano mínimo de 53 con un índice cetano mínimo de 50.

#### g) Carbón Residual

Esta prueba indica la tendencia del diesel para formar depósitos de carbón. El carbón se presenta en el residuo de la destilación.

En la prueba Ramsbottom, una muestra de 4 g del 10% de los fondos de destilación se calienta a 550 °C por 20 minutos. Después de enfriar el recipiente se pesa nuevamente para determinar el residuo, el cual es expresado como el porcentaje de carbón Ramsbottom residual en el 10% del residuo de la destilación.

#### h) Contenido de agua y sedimento

La presencia de agua en los tanques de almacenamiento promueve el crecimiento de hongos y bacterias, los cuales pueden llegar al vehículo si son acarreados por el combustible y bloquear el

filtro. Además, si el agua en un tanque está contaminada puede afectar el color y la apariencia del diesel.

El mayor porcentaje en la composición del sedimento encontrado en el diesel corresponde a compuestos inorgánicos, partículas metálicas provenientes de las líneas de distribución y tanques de almacenamiento contaminados por falta de mantenimiento. Los depósitos orgánicos provienen de la degradación de compuestos poco estables del combustible, acción microbiana y, por el manejo de combustible a bajas temperaturas.

#### **i) Contenido de cenizas**

La cantidad de cenizas puede afectar al sistema de inyección de combustible en los vehículos y puede contribuir a incrementar los niveles de depósitos y actuar como abrasivo en los pistones y en otros componentes en zonas de altas temperaturas del motor.

#### **j) Corrosión**

Es necesario asegurarse de que el combustible no dañe los metales que se encuentran en la máquina. El cobre (Cu) y aleaciones con este metal son vulnerables a la acción de ciertos compuestos, principalmente de azufre y sus derivados. La cantidad de agua en el combustible también es fundamental para evitar la corrosión.

#### **k) Apariencia y Color**

La apariencia del diesel señala la presencia de agua contaminada,

de materia sólida suspendida y de otro tipo de contaminantes. El color muestra de inmediato si hay exceso de compuestos pesados y residuales.

### 1) Viscosidad cinemática

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que se refiere a la resistencia al flujo.

La viscosidad cinemática se calcula de la siguiente manera:

$$v = \eta / \rho \quad \text{o bien,} \quad v = \mu / \rho$$

en donde,

$v$  es la viscosidad cinemática,  $\rho$  es la densidad del fluido y  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad dinámica que comúnmente es la viscosidad del fluido ( $\mu$ ).

En cualquier viscosímetro, el tiempo de flujo de un cierto volumen de líquido es directamente proporcional a su viscosidad cinemática.

La unidad básica en el sistema c.g.s. de viscosidad cinemática es el Stoke (St), en unidades de centímetro cuadrado por segundo. Frecuentemente se utilizan los centistokes (cSt),  $1 \text{ cSt} = 10^{-2} \text{ St} = 1 \text{ mm}^2/\text{seg}$ .

Para fluidos muy viscosos existen otras unidades para la viscosidad cinemática como la viscosidad Saybolt Universal (Saybolt Universal Seconds) y la viscosidad Saybolt Furol (Saybolt Furol Seconds).

Tabla 1

Propiedad	Unidad	Método ASTM	Grado 1-D	Grado 2-D	Grado 4-D
Temperatura de inflamación (mínima)	°C (°F)	D-93	38 (100)	52 (125)	55 (130)
Agua y sedimento (máximo)	% volumen	D-1796	0.05	0.05	0.5
Destilación					
el 90% destila a (mínima)	°C (°F)	D-86	-	282 (540) <sup>d</sup>	-
el 90% destila a (máxima)	°C (°F)	D-86	288 (550)	338 (640)	-
Viscosidad cinemática a 40 °C (104 °F) (mínima)	mm <sup>2</sup> /seg <sup>a</sup>	D-445	1.3	1.9 <sup>d</sup>	5.5
Viscosidad cinemática a 40 °C (104 °F) (máxima)	mm <sup>2</sup> /seg <sup>a</sup>	D-445	2.4	4.1	24
Carbón ramsbottom (en 10% del residuo) (máximo)	% peso	D-524	0.15	0.35	-
Cenizas (máximo)	% peso	D-482	0.01	0.01	0.1
Azufre total <sup>b</sup> (máximo)	% peso	D-129	0.5	0.5	2
Corrosión al Cu, 3 horas a 50 °C (122 °F) (máximo)	-	D-130	no. 3	no. 3	-
Número cetano (mínimo) <sup>c</sup>	-	D-613	40 <sup>e</sup>	40 <sup>e</sup>	30 <sup>e</sup>
Temperatura de nublamiento (máxima)	°C (°F)	D-2500	f	f	f
Viscosidad saybolt universal (SUS) a 38 °C (100 °F) (mínima)			-	32.6	45
Viscosidad saybolt universal (SUS) a 38 °C (100 °F) (máxima)			34.4	40.1	125

<sup>a</sup> 1 mm<sup>2</sup>/seg = 1 cSt (centistoke)

<sup>b</sup> En otros países pueden aplicarse límites diferentes de contenido de azufre.

<sup>c</sup> Cuando el método D-613 no aplicara, el método a utilizar para determinar el número cetano es el D-4737.

<sup>d</sup> Cuando una temperatura de nublamiento previamente especificada es menor a -12 °C (10 °F), la viscosidad mínima debe ser 1.7 mm<sup>2</sup>/seg (31.5 SUS) y la temperatura del 90% de destilado deberá ser corregida a partir de esta consideración.

<sup>e</sup> Bajas temperaturas ambientales así como la operación de la maquinaria en zonas en donde la presión atmosférica es menor a la que se presenta a nivel del mar, requieren

combustible con un número cetano mayor.

<sup>f</sup> Es difícil establecer una temperatura muy baja a la cual se asegure una operación satisfactoria de la máquina en cualquier ciudad o país en todas las estaciones del año. En la mayoría de los casos se recomienda una temperatura de nublamiento de 6 °C o mayor dependiendo de las temperaturas mínimas anuales registradas en cada zona.

Tabla 2

Propiedad	Unidad	Método ASTM	General	Especial I*
Temperatura de inflamación (mínimo)	°C (°F)	D-93	54 (130)	54 (130)
Destilación				
Temperatura inicial de ebullición (mínima)	°C (°F)	D-86	171 (340)	171 (340)
Temperatura inicial de ebullición (máxima)	°C (°F)	D-86	216 (420)	216 (420)
El 10% destila a (mínima)	°C (°F)	D-86	204 (400)	204 (400)
El 10% destila a (máxima)	°C (°F)	D-86	254 (490)	254 (490)
El 50% destila a (mínima)	°C (°F)	D-86	243 (470)	243 (470)
El 50% destila a (máxima)	°C (°F)	D-86	293 (560)	293 (560)
El 90% destila a (mínima)	°C (°F)	D-86	288 (550)	288 (550)
El 90% destila a (máxima)	°C (°F)	D-86	321 (610)	321 (610)
Temperatura final de ebullición (mínima)	°C (°F)	D-86	304 (580)	304 (580)
Temperatura final de ebullición (máxima)	°C (°F)	D-86	349 (660)	349 (660)
Viscosidad cinemática a 40 °C (104 °F) (mínima)	cSt	D-445	2.0	2.0
Viscosidad cinemática a 40 °C (104 °F) (máxima)	cSt	D-445	4.1	4.1
Azufre total (máximo)	% peso	D-129	0.05	0.05
Nitrógeno	% peso	D-4629	0.01	0.09
Número cetano (mínimo)	----	D-613	48	47
Peso específico (mínimo)	----	D-287	0.83	0.83
Peso específico (máximo)	----	D-287	0.86	0.86
Aromáticos (máximo)	% volumen	D-1319	10	20
Hidrocarburos poliaromáticos (máximo)	% peso	D-2425	1.4	4

\* Para Refinerías pequeñas

Tabla 3

Propiedad	Unidad	Método	DIESEL SIN • Especificación
Peso específico a 20/4°C	-	ASTM-D-1298-90	Informar
Destilación <sup>b</sup>		ASTM-D-86-90	
Temperatura inicial de ebullición	°C		Informar
el 10% destila a	°C		275 máximo
el 50% destila a	°C		Informar
el 90% destila a	°C		345 máximo
Temperatura final de ebullición	°C		Informar
Temperatura de inflamación	°C	ASTM-D-93-90	45 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	ASTM-D-97-87	<sup>c</sup>
Temperatura de nublamiento	°C	ASTM-D-2500-91	Informar
Número cetano <sup>o</sup>	-	ASTM-D-613-86	48 mínimo
Índice cetano	-	ASTM-D-976-81	48 mínimo
Azufre total	% peso	UOP-357-80 <sup>o</sup> ASTM-D-4294-90	0.05 máximo
Corrosión al Cu, 3 hrs. a 50°C	-	ASTM-D-130-88	Estándar no. 1 máximo
Carbón ramsbottom (en 10% del residuo)	% peso	ASTM-D-524-88	0.25 máximo
Agua y sedimento	% volumen	ASTM-D-1796-90	0.05 máximo
Viscosidad cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /seg	ASTM-D-445-88	1.9 a 4.1
Cenizas	% peso	ASTM-D-482-91	0.01 máximo
Color	-	ASTM-D-1500-91	2.5 máximo
Aromáticos	% volumen	ASTM-D-1319-89,	30 máximo

## Observaciones

<sup>a</sup> Obligatoria en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) a partir de 1994 y para las Zonas Metropolitanas de las ciudades de Guadalajara y Monterrey a partir de 1995

<sup>b</sup> Las temperaturas de destilación deben ser corregidas a 101.3 kPa (760 mm. Hg)

<sup>c</sup> De marzo a octubre 0 °C máximo; de noviembre a febrero -5 °C máximo

Tabla 4

Propiedad	Unidad	Método	Especificaciones del Diesel desulfurado
Destilación <sup>a</sup>		ASTM-D-86-90	
el 10% destila a	°C		informar
el 90% destila a	°C		350 máximo
Temperatura de inflamación	°C	ASTM-D-93-90	41 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	ASTM-D-97-87	máximo <sup>b</sup>
Temperatura de nublamiento	°C	ASTM-D-2500-91	informar
Índice cetano	-	ASTM-D-976-81	45 mínimo
Azufre total	% peso -	ASTM-D-129-91, 1552-90,2622-87 o 1266-91	0.5 máximo
Corrosión al cu, 3 h a 50°C	-	ASTM-D-130-88	estándar no. 2 máximo
Carbón ramsbottom (en 10% del residuo)	% peso	ASTM-D-524-88	0.25 máximo
Agua y sedimento	% volumen	ASTM-D-1796-90	0.05 máximo
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /seg	ASTM-D-445-88	1.9 a 4.1
Viscosidad SUS a 37.8 °C	segundo	ASTM-D-445-88 y 2161-87	32 a 40
Cenizas	% peso	ASTM-D-482-91	0.01 máximo
Color	-	ASTM-D-1500-91	2.5 máximo

## Observaciones

<sup>a</sup> Las temperaturas de destilación corresponden a la presión atmosférica de 101.3 kPa (760 mm. Hg)

<sup>b</sup> De marzo a octubre 0 °C; de noviembre a febrero -5 °C

Tabla 5

Propiedad	Unidad	Método	Diesel Industrial (Combustible Industrial) Especificación
Peso específico a 20/4°C	-	ASTM-D-1298-90	informar
Temperatura de inflamación	°C	ASTM-D-93-90	52 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	ASTM-D-97-87	máximo *
Azufre total	% peso -	ASTM-D-1552-90 o D-2622-87 o D- 1266-91	0.5 máximo
Agua y sedimento	% volumen	ASTM-D-1796-90	0.05 máximo
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /seg	ASTM-D-445-88	1.9 a 5.8
Color	-	ASTM-D-1500-91	5 máximo

Observaciones:

\* ZMCM: de marzo a octubre 10 °C máximo; de noviembre a febrero 5 °C máximo. Resto del país: 10 °C máximo

NOTA: El diesel industrial es para uso exclusivo en quemadores de flama abierta, por lo que no debe utilizarse en motores de combustión interna al no satisfacer los requerimientos para dicho uso.

## 2.3 Emisiones de motores diesel <sup>P1</sup>

### 2.3.1 Humo

La aparición de humo en los escapes de motores diesel ocurre en 2 situaciones distintas: al arrancar en frío y cuando se alcanza la temperatura normal de operación.

El humo blanco es característico del arranque en frío, por lo general, es una mezcla de vapor de agua y de combustible no quemado o parcialmente quemado. Este tipo de humo se emite antes de que todos los cilindros hubieren alcanzado una temperatura conveniente para que la combustión se realice de manera eficiente.

Las características del combustible que tienen impacto en el *humo frío* son: volatilidad, viscosidad, contenido de aromáticos y número cetano. Al incrementar el número cetano se logra reducir el tiempo de arranque y los niveles de humo.

El humo negro aparece cuando se está quemando combustible en exceso. La calidad del combustible también influye en dichas emisiones como es el caso de la densidad, contenido de aromáticos y azufre y número cetano: la experiencia indica que a menor número cetano será mayor la emisión de humo negro. Las emisiones gaseosas (CO, HC y NOx) y de humo son apreciables en la combustión de diesel cuando el nivel de cetano es menor de 45.

### 2.3.2 Compuestos aromáticos<sup>P1</sup>

Se han realizado estudios que demuestran que la cantidad de compuestos aromáticos emitidos (existentes en el humo) no depende del contenido de aromáticos en el diesel, siempre y cuando no excedan de 35%; por el contrario, los compuestos poliaromáticos sí tienen influencia en dichas emisiones. Las autoridades suecas impusieron en 1991 valores máximos para compuestos aromáticos en los dos tipos de diesel que ahí se utilizan:

Propiedad	Unidades	Diesel 1	Diesel 2
% Aromáticos	% v/v	5	20
% HPA	% v/v	0.02	0.1

En California se permite un máximo de 10%v de aromáticos y 1.4%p de hidrocarburos poliaromáticos.

Al reducir el porcentaje de aromáticos, poliaromáticos y azufre las emisiones de partículas disminuyen; por el contrario, los combustibles tienden a disminuir su capacidad lubricante, provocando un mayor desgaste en el sistema de inyección de combustible que afecta directamente el control en la combustión y que podrá originar un mayor volumen de emisiones.

### 2.3.3 Toxicidad de las emisiones de diesel<sup>E2</sup>

Las emisiones de los motores diesel son mezclas altamente complejas que contienen gran variedad de compuestos orgánicos e

inorgánicos distribuidos tanto en la fase gaseosa como en las partículas.

La composición de los gases de escape de los motores diesel varía dependiendo del tipo de máquina, de las condiciones de operación, del combustible, del aceite lubricante y por supuesto, del sistema de control de emisiones utilizado.

Las emisiones de los motores diesel han disminuido drásticamente en los últimos 30 años debido a la reformulación de combustibles y al mejoramiento tecnológico tanto en máquinas como en los sistemas de control de emisiones.

La emisión de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y de partículas de motores introducidos a finales de la década de los años 80 y principios de la década de los 90 es significativamente menor en comparación con modelos anteriores.

Las emisiones de diesel tienen el potencial para causar efectos adversos en la salud de la población. Los efectos más serios que podrían causar si se encuentran en elevadas concentraciones son: el cáncer, las enfermedades pulmonares y las cardiovasculares.

Dichas emisiones tienen las siguientes características:

- El 90% de las partículas es menor a 1  $\mu\text{m}$  ( $1 \times 10^{-6}\text{m}$ ), lo cual hace que penetre los alvéolos pulmonares.
- En estas partículas existen infinidad de compuestos químicos adsorbidos en sus superficies incluyendo varios agentes mutagénicos y carcinogénicos.

- La fase gaseosa contiene compuestos químicos irritantes y tóxicos.
- Los NO<sub>x</sub>, son precursores de la formación de ozono (O<sub>3</sub>) así como los hidrocarburos.

Una vez emitidos, los productos de combustión van a la atmósfera en donde sufren procesos de transformación, que en el caso del diesel pueden conservar su toxicidad, mutagenicidad o carcinogenicidad originales.

En algunas actividades, las emisiones de diesel podrían contribuir con una alta proporción de partículas y gases contaminantes en el aire como es el caso de la transportación, en donde se emiten de 1 a 100 µg/m<sup>3</sup> de partículas en una jornada laboral de 8 horas.

Generalmente, el periodo en donde las emisiones son mayores es el invierno; sin embargo, diariamente en túneles y minas la exposición a partículas es mayor a la que se pudiera presentar extramuros en invierno.

Es muy difícil cuantificar la exposición<sup>P1</sup> a emisiones de diesel porque hay otras fuentes de combustión como la combustión del tabaco, de la gasolina y de otros derivados del petróleo, que producen algunos compuestos químicos semejantes a los presentes en las emisiones de diesel, por lo tanto, ningún constituyente de los gases de escape de los motores diesel sirve como indicador exclusivo de exposición.

Para determinar la cantidad de partículas existentes en los gases de escape de los motores diesel se analizan las partículas finas y el

carbón elemental, ya que ambos se encuentran en cantidades mayores en las emisiones de diesel que en cualquier otro proceso de combustión.

La actividad carcinogénica de las emisiones de diesel<sup>E2</sup> ha sido demostrada convincentemente en ratas. Una exposición de 35 horas por semana o más, en concentraciones de 2000 a 10,000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  causa un incremento en la incidencia de tumores benignos y malignos en los pulmones de las ratas. No existen evidencias consistentes en la incidencia de cáncer por emisiones de diesel en otros órganos que no sean los pulmones.

La extrapolación de estos resultados a seres humanos debe manejarse cuidadosamente por varias razones:

a) Los tumores observados en ratas expuestas a altas concentraciones de emisiones diesel dependen más de las respuestas específicas de cada especie a la inhalación de partículas que de otros mecanismos cancerígenos también observados en seres humanos.

b) Cuando las ratas (o cualquier otro animal de laboratorio) son expuestas a altas concentraciones de partículas provenientes de un escape de motor diesel o a otras partículas no fibrosas y poco solubles por largos periodos de tiempo, se acumulan gradualmente hasta rebasar los límites de carga y provocan que las actividades y mecanismos pulmonares se deterioren.

c) En las ratas la sobrecarga en los pulmones tiene un umbral característico: se inician series progresivas de respuestas celulares

incluyendo inflamación, proliferación de células epiteliales alveolares y fibrosis.

Estas respuestas son más severas en ratas que en ratones o en hámsters y, aparentemente, están asociadas al subsecuente desarrollo de tumores pulmonares.

Un modelo de extrapolación matemática estima que los sistemas pulmonares no se deteriorarían en seres humanos aún si se expusieran continuamente durante 24 horas diarias a niveles de materia particulada de 1 a 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De acuerdo con este modelo, los niveles de partículas respirables que serían necesarias para que dichos mecanismos decayeran en seres humanos en continua exposición (40 horas/semana) deberían estar en el intervalo  $100 < x < 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para aquellas personas que no estén expuestas diariamente se necesitarían de 500 a 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para mineros y trabajadores de otros gremios los niveles serían menores a 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Para obtener información real sobre el efecto en seres humanos se han elaborado diversos estudios, entre los cuales destaca un análisis epidemiológico realizado de 1950 a 1980, en donde se encontró que la incidencia de cáncer de pulmón en las personas expuestas a las emisiones de motores diesel incrementaba de 1.2 a 1.5 veces en relación con la gente que no lo estuvo.

### 2.3.4 Hidrocarburos Poliaromáticos (HPA). (Composición y Toxicidad)

Los hidrocarburos poliaromáticos (HPA)<sup>E3</sup> son una clase particular de moléculas orgánicas que causan efectos adversos en la salud y se encuentran en aire, agua, sedimentos e incluso en algunos alimentos.

Los hidrocarburos son moléculas formadas principalmente de carbono e hidrógeno; un compuesto químico aromático está constituido por un anillo bencénico. Un anillo bencénico contiene 6 átomos de carbono con 3 dobles ligaduras en resonancia y una distribución plana en el espacio. El número de anillos bencénicos de un HPA típico varía de 2 (naftaleno) a 6 (antantreno).

Los HPA son un producto estándar de cualquier proceso de combustión, entre los cuales se encuentran la quema de madera, carbón, cigarrillos y combustibles fósiles.

Debido a esto, los HPA están ampliamente distribuidos en el ambiente<sup>E2</sup> y, la exposición a dichos compuestos químicos orgánicos aumenta la incidencia de cáncer entre 25 y 33%.

Los HPA son moléculas muy estables, lo que implica que es muy difícil transformarlos o eliminarlos y, al entrar al organismo (por inhalación, ingestión o contacto dérmico) se absorben en la mayoría de los órganos internos, haciendo imposible su remoción e inevitable su acción con el ADN de las células (esencialmente del tejido adiposo) para propiciar la formación de tumores<sup>F2</sup>, principalmente en los

pulmones.

Además, se han realizado algunos estudios<sup>E4</sup> en animales y se ha encontrado que también ocasionan embriotoxicidad, teratogenicidad, mutagenicidad y son supresores del sistema inmunológico. La inhalación de HPA se debe a la calidad del aire que respiramos, cuya fuente principal es la combustión del petróleo y sus derivados.

Las emisiones de HPA por la quema de dichos compuestos, se deben principalmente a 4 aspectos:

a) A la cantidad de HPA no quemados, aunque se sabe que la mayor cantidad de HPA emitidos se producen en la combustión. También es conocido que la cantidad de HPA emitidos es función del contenido inicialmente en el combustible.

b) Por la incompleta combustión de especies de hidrocarburos de alto peso molecular.

c) Temperaturas entre 650 y 900 °C.

d) Bajas presiones de vapor que permiten una condensación inmediata y la formación de una película fina que adsorbe pequeñas partículas y/o las produce, antes de salir del escape.

La presión de vapor de los HPA es muy baja, por lo que una parte se adsorbe y otra se queda en el vapor; sin embargo, los HPA ligeros no se condensan.

El tamaño máximo de un HPA encontrado en los pulmones es de  $1\mu$  ( $1 \times 10^{-6}$  m) por lo que el tamaño de estos compuestos es fundamental para alterar funciones en el organismo.

En Estados Unidos y Europa, se ha demostrado que la cantidad de HPA en la fase semivolátil es mayor que en las partículas, aproximadamente 2.6 veces.

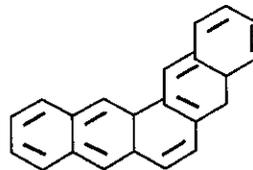
Por otro lado, aparentemente la transformación de los productos de la fase gaseosa de HPA con 2, 3 y 4 anillos da lugar a partículas y a gas, probables promotores de actividad mutagénica.

Existen problemas adicionales relacionados con el sistema gas/partícula. El más común es la virtual acción negativa en contra de los procesos atmosféricos: destrucción, deposición, transporte y destrucción fotolítica. El segundo en importancia es el vínculo como posible precursor de partículas de carbón y la actividad para la nucleación de las mismas.

Una característica básica de los HPA es la siguiente: Si en una muestra de gas de escape, se detecta la presencia de pentaceno (5 anillos bencénicos), indirectamente indica que también existen moléculas de pentafeno (5 anillos); es decir, siempre que exista un compuesto con cierto número de anillos bencénicos, indudablemente habrá compuestos con el mismo número de estructuras base, aunque en diferentes proporciones.



PENTACENO  
 $C_{22}H_{14}$



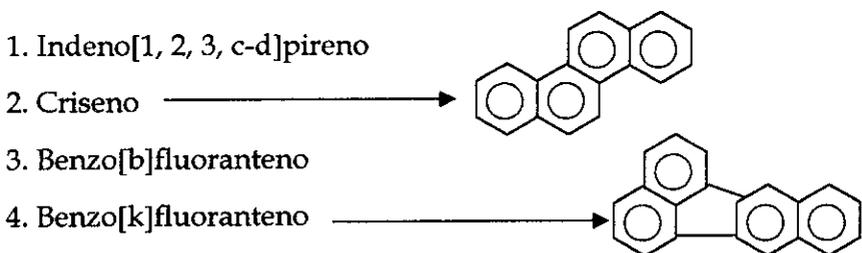
PENTAFENO  
 $C_{22}H_{14}$

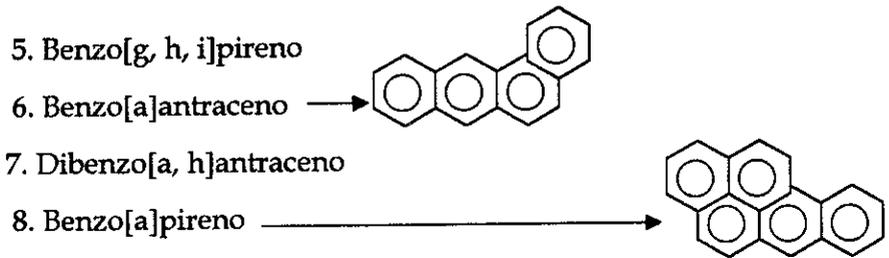
En relación con esta particularidad, podemos detectar con un sólo HPA hasta 120 de estos compuestos identificados en la contaminación del aire; en otras palabras, siempre que exista benzo[a]pireno habrá gran cantidad de HPA presentes en la fuente de emisión.

Un HPA nunca estará aislado en el ambiente; sin embargo, para el análisis de los efectos dañinos se utilizan técnicas de extracción para estudiar por separado la acción que individualmente ejercen. En el caso específico del benzo[a]pireno la incidencia de cáncer en zonas urbanas es del 9.6%, siendo 33% la incidencia total de los HPA. La inhalación de 1 ng/m<sup>3</sup> de benzo[a]pireno realizada por una persona normal, equivale a 1 cigarrillo diario.

Los HPA que contienen 4 o más anillos aromáticos generalmente son mutagénicos y/o cancerígenos. La genotoxicidad de las moléculas de HPA no se ha estudiado a profundidad, pero se sabe que al entrar al organismo e interactuar con el ADN provocan trastornos genéticos severos.

Por pruebas realizadas con animales<sup>P2</sup> se tienen considerados 8 HPA como posibles cancerígenos:





Estos HPA pueden causar varios tipos de cáncer<sup>P3</sup>, entre los cuales se encuentran el de laringe, vejiga, esófago, páncreas y pulmón.

En ciertas condiciones de tráfico existen análisis de HPA<sup>P2</sup> en la atmósfera en donde el promedio de concentraciones oscila entre 58 y 253 ng/m<sup>3</sup>.

La respiración por persona es aproximadamente de 20 m<sup>3</sup>/día y si se considera que el valor máximo estimado para la concentración de HPA en el aire de Nueva York (148 ng/m<sup>3</sup>) es respirado únicamente por una persona, el producto es la dosis potencial máxima en una persona en Nueva York (2.96 µg/día).

Los HPA con actividad mutagénica son:

1. Benzo[a]antraceno
2. Criseno
3. Ciclopenta[c, d]pireno

Además, existen agentes mutagénicos derivados de los HPA, tal es el caso de los nitro-HPA, los hidroxí-HPA, los oxo-HPA o las posibles combinaciones de los 3.

En Finlandia se demostró que las características de las emisiones de HPA en zonas rurales y urbanas eran diferentes. En zonas rurales

los HPA no eran mutagénicos. La mayoría de los HPA que son mutagénicos son derivados polares. Los nitro-HPA se forman en presencia de NOx y si existe ozono (O<sub>3</sub>) en el medio, las reacciones son catalizadas.

En los motores diesel, la mutagenicidad en los extractos de las partículas del escape es mayor en condiciones de alta exigencia mecánica. Conjuntamente, en la atmósfera que los rodea, existe concentración apreciable de NOx y oxígeno activo.

El volumen de los gases de escape en los motores diesel<sup>P4</sup> a 80 km/hr es 5 veces mayor que en los motores a gasolina. La rapidez de emisión de todos los HPA es mayor en condiciones de alta exigencia mecánica, excepto el benzo[a]pireno.

Se ha comprobado que al disminuir la cantidad de HPA<sup>P5</sup> en el diesel de 1 g/L a 4 mg/L, las emisiones de HPA disminuyen en un 80%, al mismo tiempo que existe una reducción de compuestos aromáticos totales.

## Capítulo III

### Análisis de la ecuación para calcular el Índice Cetano

En el capítulo anterior se mencionó que la manera de conocer la facilidad de ignición de cualquier combustible diesel es mediante el número cetano, que se obtiene a través de las pruebas que se realizan en la máquina CFR (Cooperative Fuel Research), o bien, se puede encontrar un valor aproximado utilizando las ecuaciones del índice cetano. Esta propiedad tiene gran relevancia dado que mientras mayor sea su valor, el diesel se quemará más fácilmente. Por lo anterior, el valor cetano, sea número o índice, es la propiedad más importante del diesel.

El índice cetano es función de la densidad y las temperaturas de destilación. Las ecuaciones se establecen en las normas ASTM D-976 y ASTM D-4737.

#### 3.1 Norma ASTM-D-976

En esta norma existen dos ecuaciones para calcular el índice cetano, una en grados Celsius y la otra, en grados Fahrenheit. Ambas ecuaciones consideran las mismas variables. Por esta razón, únicamente analizaremos aquella en la cual el Sistema de Unidades sea el mismo que utiliza Pemex en sus hojas de datos.

$$\begin{aligned} \text{Índice Cetano Calculado} = & 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 B \\ & + 97.803 (\log B)^2 \end{aligned}$$

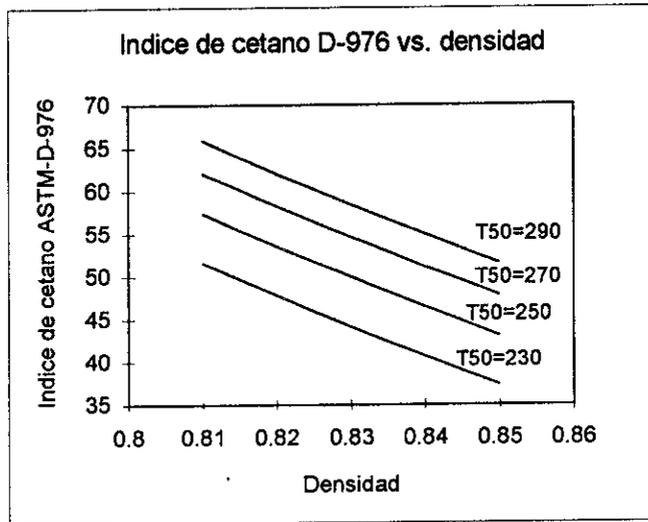
en donde,

$D$  = densidad a 15 °C en g/mL

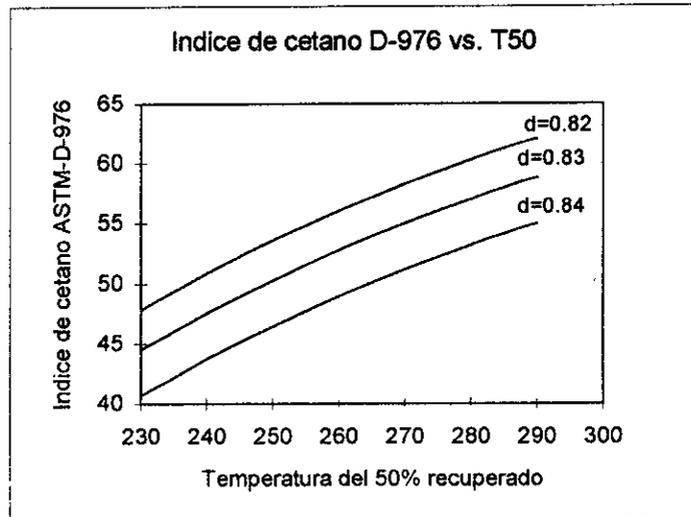
$B$  = temperatura de ebullición del 50% destilado en °C, corregida a la presión atmosférica

De las hojas de datos diarios de las refinерías que proporcionó Pemex, se estableció el intervalo de densidades y de temperaturas del 50% recuperado con sus respectivos valores medios en todas las refinерías, para estudiar posteriormente los efectos que particularmente producía cada una de las variables en el valor del índice cetano, en esos intervalos.

La primera variable a analizar fue la densidad, con valores que fluctúan entre 0.810 y 0.850. En todo el intervalo se calculó el índice cetano para diferentes temperaturas del 50% recuperado, con la tendencia que se observa a continuación:



Para analizar el efecto que tiene la temperatura del 50% recuperado se realizó exactamente el mismo procedimiento, en el intervalo de 231 a 289 °C y con diferentes valores de densidad, con el siguiente resultado:



Puede observarse en las dos gráficas anteriores que el índice de cetano, calculado con la ecuación que propone la norma ASTM-D-976, es directamente proporcional a la temperatura del 50% recuperado e inversamente proporcional a la densidad, lo cual es congruente, ya que un destilado suele ser más pesado conforme aumenta su temperatura de destilación. Estas gráficas señalan la tendencia del índice de cetano con respecto a una de las dos variables independientes, al mantener la otra constante.

### 3.2 Norma ASTM-D-4737

Para obtener el índice cetano por medio de esta ecuación se consideran cuatro variables, la densidad, la temperatura del 50% recuperado (como en la norma anterior) y adicionalmente las temperaturas del 10% y del 90% recuperado.

$$ICC = 45.2 + 0.0892 T_{10N} + (0.131 + 0.901 B) T_{50N} + (0.0523 - 0.421 B) T_{90N} + 0.00049 (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107 B + 60 B^2$$

en donde,

$$D = \text{Densidad a } 15^\circ\text{C, (g/mL)}$$

$$DN = D - 0.85$$

$$B = e^{-3.5DN} - 1$$

$T_{10}$  = Temperatura de ebullición del 10% en  $^\circ\text{C}$ , corregida a la presión atmosférica

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$T_{50}$  = Temperatura de ebullición del 50% en  $^\circ\text{C}$ , corregida a la presión atmosférica

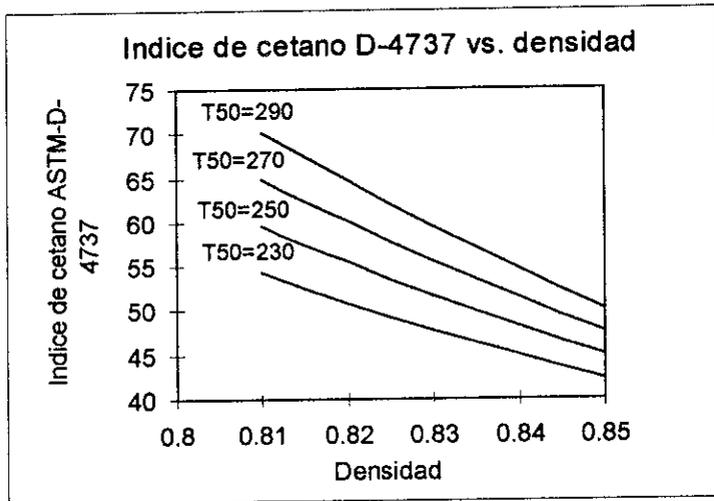
$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$T_{90}$  = Temperatura de ebullición del 90% en  $^\circ\text{C}$ , corregida a la presión atmosférica

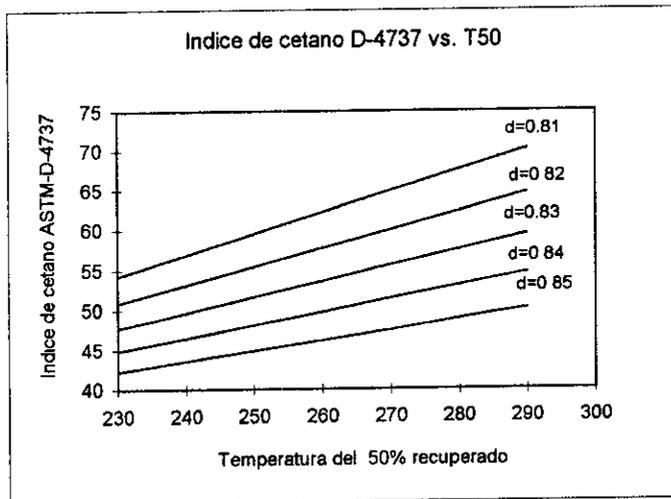
$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

Al igual que en la norma anterior se establecieron los intervalos para cada una de las variables, así como su valor promedio. Para la densidad y la temperatura del 50% recuperado los valores son los mismos que en el inciso anterior. El intervalo de la temperatura del 10% recuperado es de 175 a 252  $^\circ\text{C}$ , siendo el valor promedio 216  $^\circ\text{C}$ . Los valores de la temperatura del 90% se encuentran entre 259 y 348  $^\circ\text{C}$ , con un valor promedio de 332  $^\circ\text{C}$ . A diferencia de la norma anterior en donde sólo existían dos variables independientes, y era fácil construir las dos gráficas con dos ejes e isolíneas, ahora construiremos

gráficas de una manera similar, pero otorgándole a las variables  $T_{10}$  y  $T_{90}$  un valor constante e igual a  $216\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $332\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.



Para la temperatura del 50% recuperado la tendencia es la siguiente:



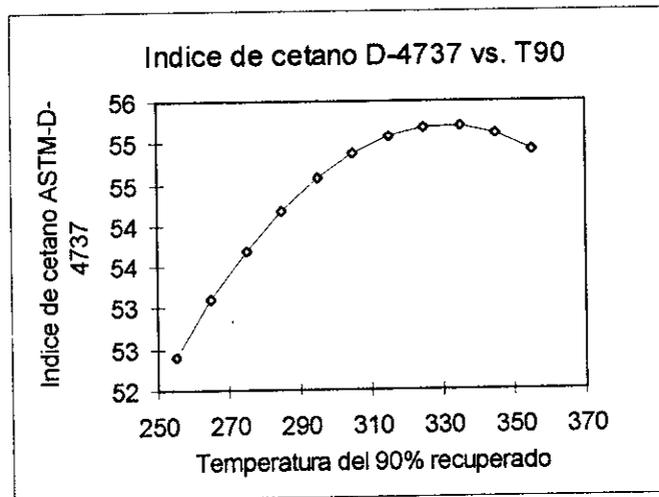
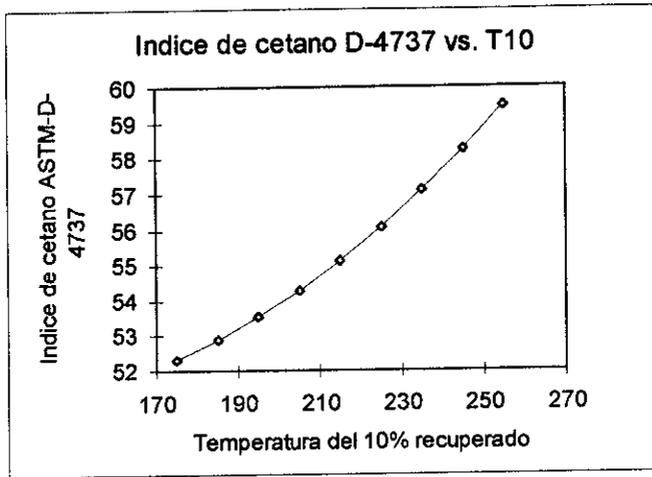
La tendencia del índice de cetano en relación con la densidad y la temperatura del 50% recuperado es la misma en las dos ecuaciones.

Al analizar detalladamente las gráficas podemos encontrar que para un determinado valor en las abscisas el valor del índice de cetano resulta mayor si se utiliza la norma D-4737.

Cabe destacar que si en los dos últimos gráficos ampliáramos las escalas, encontraríamos que las curvas convergen en un punto, en el primer caso a una densidad muy alta y en el otro, a una temperatura muy baja; a diferencia de las gráficas correspondientes a la norma ASTM-D-976 en donde al parecer no se presenta convergencia.

Para entender mejor la tendencia del índice cetano ASTM-D-4737 con las variables  $T_{10}$  y  $T_{90}$  se realizó un análisis considerando 3 variables constantes: la densidad ( $0.8312 \text{ g/cm}^3$ ), la temperatura del 50% recuperado ( $266.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y la temperatura del 10 o 90% recuperado, según el caso. El valor constante para  $T_{10}$  fue de  $216 \text{ }^\circ\text{C}$  y para  $T_{90}$  de  $332 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los valores asignados a las constantes son los promedios de cada propiedad.

Los resultados se muestran a continuación:



La tendencia que presenta el índice cetano con respecto a  $T_{10}$  es directamente proporcional, en el intervalo de temperaturas considerado.

En la temperatura del 90% recuperado existe un comportamiento especial. El índice de cetano se incrementa al aumentar  $T_{90}$ , hasta un cierto valor. Al rebasar una cierta temperatura límite, el índice de cetano se torna inversamente proporcional a  $T_{90}$ .

En este capítulo se han analizado las ecuaciones de las normas ASTM-D-976 y D-4737. En la norma más reciente se consideran dos propiedades adicionales del diesel, por lo que el valor del índice de cetano calculado con esta ecuación deberá representar con mayor exactitud las características del combustible.

### 3.3 Contribución de las variables al valor del índice de cetano

En esta sección se analizará en que proporción contribuyen las variables al valor del índice de cetano.

Iniciaremos con las variables de la norma D-976.

#### 3.3.1 Norma ASTM-D-976

El procedimiento para obtener estas contribuciones consistió en calcular el índice de cetano, con los valores máximos y mínimos de la densidad y de la temperatura del 50% recuperado, y posteriormente, la contribución de cada variable al valor de dicho índice. Además de las cuatro combinaciones posibles con estos valores, se realizaron los

cálculos para un caso adicional, el que corresponde al promedio de las dos variables.

Los resultados aparecen a continuación:

Densidad	T <sub>50</sub>	f(D)	f(T <sub>50</sub> )	Constante	IC D-976	% Contribución		
						Densidad	T <sub>50</sub>	Constante
0.810	289	-821.24	432.19	454.74	65.69	-1250.2	657.9	692.2
0.810	231	-821.24	418.42	454.74	51.92	-1581.8	805.9	875.9
0.829	266	-828.30	427.72	454.74	54.16	-1529.3	789.7	839.6
0.850	289	-835.45	432.19	454.74	51.48	-1623.0	839.6	883.4
0.850	231	-835.45	418.42	454.74	37.70	-2215.8	1109.7	1206.1

Se puede observar que el porcentaje de contribución de T<sub>50</sub> y de la constante al índice de cetano es altísimo. Además, la contribución referente a la densidad es impactante, puesto que es negativa y, en términos de valor absoluto, la mayor.

Estos resultados son congruentes con las gráficas obtenidas al principio de este capítulo; sin embargo, no se esperaría que la contribución de cada uno de los factores del índice de cetano fuera de tal magnitud.

Para realizar un mejor análisis calculamos la relación existente entre los 3 factores que influyen en el valor del índice de cetano.

Constante f(D)	Constante f(T <sub>50</sub> )	f(D) f(T <sub>50</sub> )
-0.5537	1.0522	-1.9002
-0.5537	1.0868	-1.9627
-0.5443	1.0522	-1.9331
-0.5443	1.0868	-1.9967

En la primera columna aparece la relación que existe entre la constante y el factor que depende de la densidad, la cual, presenta un valor prácticamente fijo en los cuatro casos. La segunda columna señala que la constante y el factor que depende de  $T_{50}$  son de la misma magnitud.

La última columna contiene la relación entre los factores que dependen de la densidad y de  $T_{50}$ , los cuales guardan una proporción cercana a 2:1.

Con respecto a los índices de cetano obtenidos, observamos que el valor más alto se presenta a una densidad baja y una temperatura alta y, el valor más bajo se registra a densidad alta y temperatura baja. En cuanto a las dos posibilidades extremas, es preferible tener temperatura y densidad bajas, que densidad y temperatura altas.

En resumen, el porcentaje de contribución de  $T_{50}$  y de la constante al índice de cetano es muy alto. La densidad contribuye en forma negativa y, en términos de valor absoluto, registra la mayor contribución. La relación entre la constante y el factor que depende de la densidad es prácticamente fija. La constante y el factor que depende de  $T_{50}$  contribuyen en igual proporción. El factor que depende de la densidad es el doble, en magnitud, que el factor dependiente de  $T_{50}$ . Las propiedades que debe tener el diesel para presentar el mayor índice de cetano, según esta ecuación, son una densidad baja y una temperatura alta, características de un compuesto en particular,

el n-hexadecano (n-cetano) con una densidad de 0.774 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C y una temperatura de ebullición de 287 °C.

Otra manera de entender la importancia de las contribuciones de la densidad y de T<sub>50</sub> al índice de cetano consiste en partir de un índice de cetano relativamente bajo y determinar la magnitud del incremento en la T<sub>50</sub> o la disminución de la densidad, para lograr un aumento en el índice de cetano.

A continuación se encuentra una tabla que resume las estimaciones efectuadas.

IC D-976	Densidad	T <sub>50</sub>	ΔD	ΔT <sub>50</sub>
40.01	0.8430	231.0		
48.02	0.8203	231.0	-0.0227	
48.02	0.8430	260.3		29.3

Para aumentar el índice cetano de 40 a 48, se requiere una disminución de la densidad de 0.8430 a 0.8203 g/cm<sup>3</sup> a una T<sub>50</sub> constante de 231 °C, o bien, aumentar T<sub>50</sub> de 231 a 260.3 °C, manteniendo la densidad constante.

En la tabla anterior no se aprecia cual de las dos propiedades influye en mayor proporción en el valor del índice de cetano, ya que la magnitud de las dos propiedades es distinta. Sin embargo, si recurrimos a un análisis de tal manera que los valores a analizar sean adimensionales, podremos detectar cual de las dos propiedades

determina en mayor medida el valor del índice de cetano. Para ello presentamos una nueva tabla.

Densidad	$\Delta D$	$(\Delta D / \text{Densidad}) * 100$	$T_{50}$	$\Delta T_{50}$	$(\Delta T_{50} / T_{50}) * 100$
0.8430	-0.0227	-2.69	231.0	29.3	12.69

Para incrementar en 8 unidades el índice de cetano manteniendo  $T_{50}$  constante, en el intervalo establecido, sólo se necesita una disminución en la densidad de 2.7%. Por otro lado, si la densidad es constante, se requiere un aumento de 12.7% en la temperatura del 50% recuperado para lograr un índice de cetano de 48.

Con los datos anteriores podemos establecer que un ligero decremento en la densidad proporciona un aumento considerable en el valor del índice de cetano. Por lo tanto, es importante señalar que la densidad es la propiedad que más influye en el índice de cetano, lo cual, es congruente con los resultados obtenidos al inicio de esta sección.

### 3.3.2 Norma ASTM-D-4737

Para las dos normas, el procedimiento es el mismo, pero como en esta ecuación el número de variables es mayor, las combinaciones aumentan.

Los resultados son los siguientes:

No.	Densidad	T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>	T <sub>90</sub>	f <sub>1</sub> (D)	f <sub>2</sub> (D)	T <sub>10N</sub>	T <sub>50N</sub>	T <sub>90N</sub>	Constante	K D-4737
1	0.810	247	289	259	0.1503	17.43	3.36	7.73	-0.7229	45.2	72.99
2	0.810	247	289	348	0.1503	17.43	3.36	7.73	-1.1185	45.2	72.60
3	0.810	175	289	259	0.1503	17.43	-2.78	7.73	-0.7229	45.2	66.85
4	0.810	175	289	348	0.1503	17.43	-2.78	7.73	-1.1185	45.2	66.46
5	0.810	247	231	259	0.1503	17.43	3.36	-7.73	-0.7229	45.2	57.54
6	0.810	247	231	348	0.1503	17.43	3.36	-7.73	-1.1185	45.2	57.15
7	0.829	216	266	332	0.0763	8.51	0.09	1.20	0.2087	45.2	55.21
8	0.850	247	289	348	0	0	3.36	3.80	1.2798	45.2	53.64
9	0.810	175	231	259	0.1503	17.43	-2.78	-7.73	-0.7229	45.2	51.40
10	0.810	175	231	348	0.1503	17.43	-2.78	-7.73	-1.1185	45.2	51.01
11	0.850	247	289	259	0	0	3.36	3.80	-3.9418	45.2	48.41
12	0.850	175	289	348	0	0	-2.78	3.80	1.2798	45.2	47.49
13	0.850	247	231	348	0	0	3.36	-3.80	1.2798	45.2	46.04
14	0.850	175	289	259	0	0	-2.78	3.80	-3.9418	45.2	42.27
15	0.850	247	231	259	0	0	3.36	-3.80	-3.9418	45.2	40.82
16	0.850	175	231	348	0	0	-2.78	-3.80	1.2798	45.2	39.90
17	0.850	175	231	259	0	0	-2.78	-3.80	-3.9418	45.2	34.68

Los porcentajes de contribución se presentan a continuación:

No.	% Contribución						
	Densidad	$T_{10N}$	$T_{50N}$	$T_{50N} * f_2(D)$	$T_{90}$	$T_{90N} * f_2(D)$	Constante
1	23.88	4.60	5.20	5.38	-5.40	4.41	61.92
2	24.01	4.62	5.20	5.41	1.76	-3.30	62.26
3	26.08	-4.16	5.23	5.87	-5.90	4.81	67.61
4	26.23	-4.19	5.68	5.91	1.93	-3.61	68.01
5	30.30	5.83	-5.72	-6.82	-6.85	5.59	78.55
6	30.51	5.87	-6.60	-6.87	2.24	-4.20	79.10
7	15.41	0.16	1.42	0.75	1.65	-1.28	81.87
8	0.00	6.26	6.65	0.00	2.39	0.00	84.27
9	33.92	-5.42	-7.08	-7.64	-7.67	6.26	87.93
10	34.18	-5.46	-7.39	-7.70	2.51	-4.70	88.62
11	0.00	6.93	7.45	0.00	-8.14	0.00	93.36
12	0.00	-5.86	7.85	0.00	2.69	0.00	95.17
13	0.00	7.29	-8.00	0.00	2.78	0.00	98.18
14	0.00	-6.59	8.25	0.00	-9.32	0.00	106.92
15	0.00	8.22	-8.99	0.00	-9.66	0.00	110.74
16	0.00	-6.98	-9.31	0.00	3.21	0.00	113.29
17	0.00	-8.03	-9.52	0.00	-11.37	0.00	130.35

En los resultados obtenidos con la ecuación de la norma ASTM-D-976 y, con estos, podemos observar que en el índice de cetano, el propio combustible tiene una contribución al índice cetano. En la norma ASTM-D-4737, el valor constante es el que más contribuye en el valor del índice de cetano, a diferencia de la norma anterior, y corresponderá a la densidad y a las temperaturas de destilación determinar el valor final del índice de cetano.

En la última tabla aparecen por separado, las contribuciones que involucran a la densidad junto con  $T_{50}$  y  $T_{90}$ .

Al analizar las dos tablas observamos varios aspectos. Si la densidad es menor a 0.85, la contribución es positiva; si tiene un valor

de 0.85 no existe contribución; por el contrario, si la densidad es superior a 0.85, la contribución de la densidad es negativa.

Las temperaturas de destilación presentan un comportamiento semejante, pero la diferencia radica en que la contribución negativa se presenta a temperaturas bajas. Es importante señalar que la temperatura del 90% contribuye significativamente si es menor de 310, por el contrario a temperaturas superiores a este valor la contribución no es determinante.

La temperatura de destilación que más influye en el índice de cetano es  $T_{50}$ .

Estos resultados también son congruentes con el comportamiento descrito anteriormente al analizar la norma D-976, ya que para un mayor índice de cetano, se requiere menor densidad y de mayor temperatura.

Las dos ecuaciones tienen una característica común, a densidades menores de 0.85, la relación entre la contribución de la constante y la densidad presenta un valor fijo.

El valor del índice de cetano más alto, semejante a lo que se obtuvo en la norma anterior, se presenta a una densidad baja,  $T_{10}$  y  $T_{50}$  altas y el menor valor, a densidad alta y  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$  bajas.

En conclusión, la influencia de la densidad en el índice de cetano de la norma ASTM-D-4737 es mucho menor que la que ejerce en el índice de cetano ASTM-D-976. En la presente norma, la mayor contribución al índice de cetano la efectúa el propio combustible.

La contribución de la densidad puede ser negativa, positiva o cero según el valor que presente. Las temperaturas de destilación también pueden contribuir de estas 3 formas pero de manera inversa a la densidad. La temperatura de destilación que más contribuye al índice de cetano es  $T_{50}$ . La temperatura del 90% recuperado influye significativamente sólo si es menor a  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A densidades menores a 0.85, la relación entre la contribución de la densidad y de la constante al índice de cetano presenta un valor fijo, al igual que en la norma anterior. La ecuación proporciona el índice de cetano más alto cuando la densidad y  $T_{90}$  son bajas y las otras temperaturas de destilación sean altas.

### 3.4 Comparación de las dos normas

En estas dos secciones se han analizado las ecuaciones de las normas y sabemos que el número de variables es distinto; sin embargo, la base es la misma, a menor densidad y mayor temperatura de destilación, el índice de cetano será mayor. Por esta razón, se realizará un análisis sencillo para establecer que ecuación rinde el valor más alto del índice de cetano. De la primera tabla consideraremos las cinco opciones y de la segunda, otras cinco, en las cuales  $T_{90}$  sea alta y  $T_{10}$  varíe según  $T_{50}$ , para que no influyan en esta comparación de los valores del índice de cetano.

<i>Densidad</i>	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>IC D-976</i>	<i>IC D-4737</i>
<i>0.810</i>	<i>289</i>	<i>65.69</i>	<i>72.60</i>
<i>0.810</i>	<i>231</i>	<i>51.92</i>	<i>51.01</i>
<i>0.829</i>	<i>266</i>	<i>54.16</i>	<i>55.21</i>
<i>0.850</i>	<i>289</i>	<i>51.48</i>	<i>53.64</i>
<i>0.850</i>	<i>231</i>	<i>37.70</i>	<i>39.90</i>

Los resultados muestran varios aspectos interesantes. En las condiciones extremas, la ecuación más reciente muestra un índice de cetano mayor. A temperaturas y densidades altas y, con el valor promedio de las variables, la ecuación de la norma ASTM-D-4737 también presenta el valor más alto. En la única situación en que se presenta un valor mayor en la ecuación D-976, es a baja densidad y baja temperatura. Esto demuestra nuevamente la influencia que ejerce la densidad sobre el índice de cetano D-976, por el contrario, la contribución de las cuatro variables en la ecuación más reciente está mejor distribuida, incluso, la mayor contribución la proporciona el combustible.

En conclusión, el índice de cetano en la mayoría de los casos presentará valores más altos si se calcula con la ecuación de la norma ASTM-D-4737.

### 3.5 Densidades de algunos compuestos

Como se ha mencionado en este capítulo la densidad es la propiedad que más influye en el índice de cetano, principalmente en la ecuación de la norma ASTM-D-976. Por esta razón en esta sección presentaremos las densidades y temperaturas de ebullición de algunos

compuestos, para establecer las características que debe tener el diesel para tener un índice de cetano elevado.

*Hidrocarburos aromáticos*

<i>Compuesto</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Temperatura de ebullición (°C)</i>
<i>Benceno (1 anillo)</i>	<i>0.879<sup>20 °C</sup></i>	<i>80.2</i>
<i>Tolueno (1 anillo)</i>	<i>0.866<sup>20 °C</sup></i>	<i>110.8</i>
<i>Cumeno (1 anillo)</i>	<i>0.862<sup>20 °C</sup></i>	<i>152.5</i>
<i>Xileno (p) (1 anillo)</i>	<i>0.861<sup>20 °C</sup></i>	<i>138.5</i>
<i>Xileno (m) (1 anillo)</i>	<i>0.867<sup>20 °C</sup></i>	<i>139.3</i>
<i>Xileno (o) (1 anillo)</i>	<i>0.881<sup>20 °C</sup></i>	<i>144.0</i>
<i>Hexaetilbenceno (1 anillo)</i>	<i>0.831<sup>20 °C</sup></i>	<i>298.3</i>
<i>Naftaleno (2 anillos)</i>	<i>1.145<sup>20 °C</sup></i>	<i>80.2</i>

*Hidrocarburos cíclicos insaturados*

<i>Compuesto</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Temperatura de ebullición (°C)</i>
<i>Ciclopentadieno</i>	<i>0.805<sup>20 °C</sup></i>	<i>43.0</i>
<i>Ciclohexeno</i>	<i>0.809<sup>20 °C</sup></i>	<i>83.3</i>
<i>Ciclohepteno</i>	<i>0.824<sup>20 °C</sup></i>	<i>114.7</i>

*Hidrocarburos cíclicos saturados*

<i>Compuesto</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Temperatura de ebullición (°C)</i>
<i>Ciclohexano</i>	<i>0.779<sup>20 °C</sup></i>	<i>80.5</i>
<i>Cicloheptano</i>	<i>0.810<sup>20 °C</sup></i>	<i>119.0</i>

*Hidrocarburos insaturados lineales*

<i>Compuesto</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Temperatura de ebullición (°C)</i>
<i>1-hexeno</i>	<i>0.673<sup>20 °C</sup></i>	<i>63.5</i>
<i>2-hexeno</i>	<i>0.687<sup>20 °C</sup></i>	<i>68.9</i>
<i>2-hepteno</i>	<i>0.701<sup>20 °C</sup></i>	<i>98.0</i>

*Hidrocarburos saturados ramificados*

<i>Compuesto</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Temperatura de ebullición (°C)</i>
<i>Iso-Hexano</i>	<i>0.654<sup>20 °C</sup></i>	<i>69.0</i>
<i>Iso-Heptano</i>	<i>0.679<sup>20 °C</sup></i>	<i>90.0</i>

*Hidrocarburos saturados lineales*

<i>Compuesto</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Temperatura de ebullición (°C)</i>
<i>n-Hexano</i>	<i>0.659<sup>20 °C</sup></i>	<i>69.0</i>
<i>n-Heptano</i>	<i>0.684<sup>20 °C</sup></i>	<i>98.4</i>
<i>n-Undecano</i>	<i>0.741<sup>20 °C</sup></i>	<i>194.5</i>
<i>n-Dodecano</i>	<i>0.751<sup>20 °C</sup></i>	<i>214.5</i>
<i>n-Tridecano</i>	<i>0.757<sup>20 °C</sup></i>	<i>234.0</i>
<i>n-Cetano</i>	<i>0.774<sup>20 °C</sup></i>	<i>287.5</i>
<i>n-Octadecano</i>	<i>0.775<sup>28 °C</sup></i>	<i>317.0</i>
<i>n-Nonadecano</i>	<i>0.777<sup>32 °C</sup></i>	<i>330.0</i>
<i>Hexaicosano</i>	<i>0.779<sup>52 °C</sup></i>	<i>262.0</i>

Al analizar detalladamente las primeras cinco tablas encontramos que la mayoría de los compuestos tienen una densidad baja (menor a 1 g/cm<sup>3</sup>); sin embargo, las temperaturas de ebullición, en gran parte de los compuestos, son menores a las que se manejan en las diferentes etapas de producción del diesel. Por otro lado, en la última tabla se presentan compuestos con temperaturas de ebullición semejantes a las que se tienen en los distintos cortes del diesel. Estos

compuestos pertenecen a los hidrocarburos saturados lineales. Por lo tanto, el diesel será de mejor calidad en la medida que aumente su porcentaje de compuestos saturados lineales entre once y diecinueve carbonos. Cabe destacar que los compuestos aromáticos con un anillo bencénico y sustituidos como el hexaetilbenceno cumplen con las condiciones para proporcionar al combustible un índice de cetano elevado.

## Capítulo IV

### Calidad del diesel mexicano

#### 4.1 Petróleo Crudo

El petróleo es un líquido viscoso de color pardo oscuro cuya densidad varía entre 0.8 y 0.95 g/cm<sup>3</sup>, el cual, es una mezcla de hidrocarburos e impurezas de compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno que se extrae parcialmente gasificado y acompañado de gran cantidad de agua salada.

El petróleo crudo es producto de la descomposición de materia orgánica de eras geológicas remotas y únicamente se encuentra en el fondo de terrenos sedimentarios.

El petróleo crudo consiste principalmente de compuestos orgánicos de uno a cuarenta átomos de carbono. El petróleo no tiene aplicaciones en el estado natural, pero es la materia prima para obtener una amplia variedad de combustibles como es el caso del gas licuado, la gasolina, la turbosina y el diesel, entre otros.

##### 4.1.1 Petróleo Crudo Mexicano

La composición del crudo varía según la región del planeta; por ejemplo, en el Cáucaso, el crudo es nafténico y contiene principalmente hidrocarburos cíclicos saturados. De Estados Unidos mencionaremos dos zonas: Pennsylvania, en donde el crudo es parafínico (fracciones

ligeras) y Texas, con crudo asfáltico o bituminoso (compuestos aromáticos).

En la República Mexicana también existen diferentes tipos de crudo, de los cuales 3, son conocidos mundialmente:

- Crudo Maya (pesado).
- Crudo Istmo (ligero).
- Crudo Olmeca (superligero).

Por lo anterior, podemos concluir que las características del diesel dependerán del tipo de crudo que se utilice para su producción.

A continuación, se señalarán las propiedades del diesel con cada uno de estos crudos.

Propiedades	Diesel: Crudo Maya Corte: 274-348 °C	Diesel: Crudo Istmo Corte: 274-346 °C	Diesel: Crudo Olmeca Corte: 274-348 °C
Temperatura de ebullición media volumétrica, °C	309	309	305
Peso específico @ 60/60 °F	0.8699	0.8654	0.8565
Azufre total, % peso	2.2	0.96	0.76
Aromáticos, % volumen	35.7	31.41	28.46
Viscosidad, cSt/SSU @:			
37.8 °C	4.4/40.5	4.68/41.4	4.69/41.4
50 °C	3.34/37.1	3.54/37.7	3.54/37.8
54.4 °C	3.0/36.0	3.2/36.6	3.2/31.7
Temperatura de escurrimiento, °C	-6	-3	-3
Número de Cetano	56.1	57.9	59.7
Destilación, °C:			
Temperatura inicial de ebullición	276	279	277
Temperatura del 10% recuperado	288	290	288
Temperatura del 50% recuperado	307	307	302
Temperatura del 90% recuperado	332	330	328
Temperatura del 95% recuperado	336	334	337
Temperatura final de ebullición	342	345	346

\*\* Información proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

## 4.2 Análisis de las propiedades del diesel mexicano

México cuenta con las siguientes 6 refinerías:

1. Cadereyta, N. L.
2. Ciudad Madero, Tamps.
3. Minatitlán, Ver.
4. Salamanca, Gto.
5. Salina Cruz, Oax.
6. Tula, Hgo.

Los volúmenes más importantes de crudo son el Istmo y el Maya. En las 6 refinerías se manejan los tres diferentes tipos de crudo, en diferente proporción, por lo que las características del diesel variarán de un lugar a otro.

Las propiedades especificadas que analizaremos son siete: las temperaturas del 10 y 90% recuperado, la temperatura de inflamación, la viscosidad, el contenido de azufre, la cantidad de aromáticos y el índice cetano. Además, se incluirán otras propiedades que no se especifican en la NOM-086: el peso específico y la temperatura del 50% recuperado. Conviene hacer notar que, el índice de cetano depende fundamentalmente de la  $T_{50}$  y de la densidad y que por lo tanto, ambas propiedades deberían ser normadas en México.

Las hojas de datos diarios que proporcionó Petróleos Mexicanos se refieren a 13 meses. Los datos de 1997 son de los siguientes meses: enero, marzo, abril, julio, agosto, octubre, noviembre y diciembre. Los meses restantes son los cinco primeros de 1998.

Con la información antes mencionada, se realizó un análisis estadístico de cada propiedad en todas las refinerías.

Los resultados se presentan a continuación:

#### 4.2.1 Temperatura del 50% recuperado

Los resultados para esta propiedad son los siguientes:

Refinería	Temperatura promedio del 50% recuperado (°C)			
	Temperatura del 50%	Desviación estándar	Desv. est. * 100 / Temperatura	Coefficiente de asimetría
Cadereyta	258.2	8.8011	3.4090	-0.3385
Ciudad Madero	258.6	8.7784	3.3949	2.0157
Minatitlán	268.0	9.5910	3.5779	-1.3543
Salamanca	268.1	9.3490	3.4869	-0.6803
Salina Cruz	266.1	9.8369	3.6962	-1.0906
Tula	273.1	10.5761	3.8714	-0.4068

Los valores que aparecen en la tercera columna son el resultado de dividir la desviación estándar entre la temperatura del 50% recuperado y se presentan como porcentajes. Estos valores nos muestran la variación o dispersión de datos.

Cadereyta presenta la temperatura más baja del 50% recuperado, lo cual afecta el valor del índice de cetano. La dispersión en todas las refinerías fue semejante, conclusión que se deriva al comparar los valores de la tercera columna.

En cuanto al coeficiente de asimetría, es importante señalar que en Cadereyta, Salamanca y Tula es muy cercano a cero, esto es, la dispersión de valores es simétrica con respecto a la temperatura promedio. Sin embargo, en Ciudad Madero el coeficiente de asimetría es significativamente mayor que cero y, en Minatitlán y Salina Cruz es

significativamente menor a dicho número, lo cual indica que en las 3 refinерías hubo procedimientos de operación o de calidad de la mezcla de crudos que sufrieron alteración no aleatoria.

Al principio de esta sección se mencionó que la temperatura del 50% no se encuentra especificada en México. Para establecer un punto de comparación se establecerá como referencia la norma del estado de California.

El intervalo permisible para la temperatura del 50% recuperado en el estado de California es de 243 °C a 293 °C. Al realizar el análisis notamos que 41 lotes presentan una temperatura menor a 243 °C y 8 rebasan la temperatura máxima. En términos de porcentajes son el 2.2 y el 0.43%, respectivamente. Por lo tanto, más del 97% del diesel producido en México cumple con la especificación de California.

#### 4.2.2 Temperatura del 10% recuperado

El análisis es similar al realizado con T<sub>50</sub>. Los resultados aparecen a continuación:

Refinería	Temperatura promedio del 10% recuperado (°C)			
	Temperatura del 10%	Desviación estándar	Desv. est. * 100 Temperatura	Coefficiente de asimetría
Cadereyta	209.0	8.1124	3.8801	0.6746
Ciudad Madero	215.3	5.8328	2.7086	1.4041
Minatitlán	206.6	9.6685	4.6802	-0.1888
Salamanca	220.0	10.8508	4.9308	-0.3491
Salina Cruz	213.8	9.4453	4.4162	0.2729
Tula	225.0	10.7042	4.7570	-0.1385

La temperatura promedio del 10% recuperado más alta se presenta en Tula.

La mayor dispersión se presenta en Salamanca y, la menor, en Ciudad Madero.

El coeficiente de asimetría en todas las refinerías es cercano a cero, excepto en Ciudad Madero; por segunda ocasión el coeficiente de asimetría es mayor a cero, por lo que algún factor no aleatorio modifica la distribución normal de las temperaturas de destilación del 10 y 50%.

Es importante señalar que la temperatura máxima del 10% recuperado especificada en la NOM-086 no se rebasó en ninguno de los casos. Cabe señalar que la temperatura más alta registrada en las refinerías del país fue de 257 °C, en una sola ocasión, estando 18 °C por abajo de la restricción que aparece en la Norma Oficial Mexicana, razón por la cual, consideramos que, por los valores obtenidos en el periodo analizado, el valor de 275 °C está sobre-especificado.

Para comparar el combustible mexicano con una referencia en el exterior, nuevamente revisaremos la norma del estado de California, en la cual, se establece una temperatura mínima de 204 °C y de 254 °C para la máxima. Al analizar los datos, observamos que el 13% (243 lotes) presentaron una temperatura menor a 204 °C y sólo en 2 lotes la temperatura de destilación del 10% fue mayor a 254 °C (0.1%). En conclusión, de cada 100 lotes de diesel mexicano, 13 no satisfarían con

las especificaciones del estado de California, para esta propiedad. Sin embargo, todos los lotes analizados cumplen con la NOM-086.

#### 4.2.3 Temperatura del 90% recuperado

La tabla con los datos de la temperatura del 90% recuperado aparece a continuación:

Refinería	Temperatura promedio del 90% recuperado (°C)			
	Temperatura del 90%	Desviación estándar	Desv. est. * 100 / Temperatura	Coficiente de asimetría
Cadereyta	325.7	6.9234	2.1256	-2.6442
Ciudad Madero	326.3	10.5161	3.2229	-2.0496
Minatitlán	336.8	7.6051	2.2579	-3.0995
Salamanca	331.1	9.3597	2.8269	-2.0720
Salina Cruz	336.4	6.0492	1.7985	-0.7627
Tula	333.7	6.5125	1.9518	-0.3886

En contraste con los resultados anteriores, Minatitlán y Salina Cruz son las que presentan una temperatura promedio del 90% recuperado más alta. Además, la mayor dispersión se presentó en Ciudad Madero.

Probablemente no existe estrecha relación entre la temperatura del 90% y las temperaturas de destilación del 10 y 50%.

El coeficiente de asimetría en las refinerías de Cadereyta, Ciudad Madero, Minatitlán y Salamanca presenta valores negativos alejados del cero. En Ciudad Madero,  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$  presentan alteraciones en la distribución.

La NOM-086 establece una temperatura límite de 345 °C, el 99.7% de los lotes analizados cumplen con esta especificación.

Ahora, se compararán las propiedades del diesel mexicano con las especificaciones de las normas ASTM-D-975 y del estado de California.

En la norma ASTM-D-975 se establece un mínimo de 282 °C y de 338 °C como máximo. Siete lotes destilan a una temperatura menor a 282 °C, el 0.38%. En cuanto a la temperatura máxima, el 76.2% de los lotes cumple con esta especificación.

En relación con la norma del estado de California, el intervalo es más reducido, por un lado la temperatura mínima debe ser de 288 °C y la máxima de 321 °C. El 90.6% del combustible mexicano (1691 lotes) no cumple con esta especificación.

Es importante señalar que el índice de cetano calculado con la norma ASTM-D-4737 se ve afectado por la temperatura del 90% recuperado, si ésta es menor a 310 °C.

#### 4.2.4 Peso específico

<i>Refinería</i>	<i>Peso específico promedio @ 20 °C/ 4 °C</i>			
	<i>Peso específico</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>Desv. est. * 100 / Peso específico</i>	<i>Coficiente de asimetría</i>
<i>Cadereyta</i>	<i>0.8250</i>	<i>0.0038</i>	<i>0.4634</i>	<i>0.7103</i>
<i>Ciudad Madero</i>	<i>0.8241</i>	<i>0.0034</i>	<i>0.4185</i>	<i>-1.7594</i>
<i>Minatitlán</i>	<i>0.8258</i>	<i>0.0051</i>	<i>0.6233</i>	<i>0.1864</i>
<i>Salamanca</i>	<i>0.8302</i>	<i>0.0057</i>	<i>0.6809</i>	<i>0.0859</i>
<i>Salina Cruz</i>	<i>0.8271</i>	<i>0.0045</i>	<i>0.5475</i>	<i>-0.1789</i>
<i>Tula</i>	<i>0.8324</i>	<i>0.0046</i>	<i>0.5490</i>	<i>-0.2852</i>

La refinería en donde se registra una mayor dispersión en el peso específico es la refinería de Salamanca. Ciudad Madero es la refinería

que registra la menor dispersión en dicha propiedad. Las refinerías de Minatitlán, Cadereyta y Ciudad Madero producen un diesel de densidad similar.

El coeficiente de asimetría del peso específico de Minatitlán, Salamanca, Salina Cruz y Tula es muy cercano a cero. En Cadereyta, el coeficiente de asimetría es significativamente mayor que cero y en Ciudad Madero es significativamente menor a dicho número, lo cual indica que en ambas refinerías se llevaron a cabo procedimientos de operación o se alteró la calidad del crudo.

Como se señaló al inicio de esta sección, el peso específico no se encuentra regulado en la Norma Oficial Mexicana, pero si comparamos estos valores con las especificaciones del estado de California, en donde se exige un peso específico a 15 °C/15°C entre 0.83 y 0.86 y, considerando que el diesel mexicano a esta temperatura fluctúa entre 0.81 y 0.86, observaremos que el intervalo del peso específico del diesel mexicano es mayor que el permitido en el estado de California. Sin embargo, si las temperaturas de destilación son elevadas y la densidad es baja, el índice de cetano será mayor en el combustible mexicano y, por lo tanto de mejor calidad.

#### 4.2.5 Viscosidad

La información es la siguiente:

Refinería	Viscosidad promedio (cSt)			
	Viscosidad promedio	Desviación estándar	Desv. est. * 100 Viscosidad	Coefficiente de asimetría
Cadereyta	2.63	0.3238	12.2895	1.0679
Ciudad Madero	2.40	0.2012	8.3901	1.0919
Minatitlán	2.77	0.2848	10.2827	-0.5601
Salamanca	2.83	0.3128	11.0554	0.0860
Salina Cruz	2.78	0.2889	10.4040	0.1280
Tula	3.30	0.4623	13.9760	-0.8190

La viscosidad más alta se presenta en Tula; quizá, esta propiedad dependa del peso específico y de las temperaturas de destilación del 10 y 50% recuperado, puesto que en estas propiedades Tula registra los valores más altos.

La mayor dispersión se presenta en Tula y la menor en Ciudad Madero.

Ciudad Madero presenta coeficientes de asimetría distantes de cero en todas las propiedades analizadas. Cadereyta, ocupa el segundo lugar en esta categoría.

La NOM-086 y la ASTM-D-975 establecen las mismas especificaciones para la viscosidad, 1.9 cSt como mínimo y 4.1 cSt como máximo. El 99.8% del diesel mexicano cumple con las normas.

Para el caso de California, el límite máximo es el mismo (4.1 cSt), pero el mínimo aumenta una décima con respecto a las normas anteriores. En este caso, el 99.4% del combustible mexicano cumple con las especificaciones.

#### 4.2.6 Temperatura de Inflamación

La tabla de resultados aparece a continuación:

Refinería	Temperatura promedio de inflamación (°C)			
	Temperatura de inflamación	Desviación estándar	Desv. est. * 100 / Temperatura	Coficiente de asimetría
Cadereyta	75.6	6.4937	8.5878	-0.5284
Ciudad Madero	76.0	4.3605	5.7387	-0.2749
Minatitlán	64.4	6.5733	10.2126	0.2668
Salamanca	74.8	10.4520	13.9821	-0.1906
Salina Cruz	76.3	8.0237	10.5126	-1.0356
Tula	86.5	8.0333	9.2855	-0.0194

El punto de inflamación promedio más alto se presenta en la refinería de Tula. Minatitlán presenta en promedio el punto de inflamación más bajo de todas las refinerías.

De nueva cuenta, la dispersión más amplia corresponde a Salamanca y la más pequeña a Ciudad Madero.

En Salina Cruz se modifica la distribución de la temperatura de inflamación por alguna acción realizada en el proceso de producción o por cambio en la mezcla de crudo alimentado.

La Norma Oficial Mexicana establece como mínimo una temperatura de 45 °C para el punto de inflamación. En todas las refinerías se cumple con dicha especificación.

En las normas estadounidenses se exige un mínimo de 52 °C (ASTM-D-975) y, en California, 54 °C. En relación con estas especificaciones, es importante señalar que a mayor densidad la temperatura de inflamación aumenta. El 99% del diesel mexicano cumple con la norma ASTM-D-975. Con respecto a la norma de

California, el 97.7% del combustible mexicano cumplió con la temperatura mínima de inflamación.

#### 4.2.7 Contenido de azufre

Los resultados son los siguientes:

Refinería	Contenido promedio de azufre (%p)			
	Contenido de azufre	Desviación estándar	Desv. est. * 100 Cont. de azufre	Coefficiente de asimetría
Cadereyta	0.0438	0.0217	49.4628	15.3908
Ciudad Madero	0.0430	0.0055	12.8379	-0.9861
Minatitlán	0.0390	0.0170	43.5641	13.1945
Salamanca	0.0306	0.0142	46.3350	10.8619
Salina Cruz	0.0384	0.0213	55.4948	15.1012
Tula	0.0346	0.0066	19.1468	0.0129

La refinería que presenta el mayor contenido de azufre es Cadereyta, por el contrario, el diesel de Salamanca es el que contiene menor cantidad de azufre.

Cadereyta y Salina Cruz son las refinerías con la dispersión más amplia y, Ciudad Madero presenta la menor dispersión.

En Cadereyta, Minatitlán, Salamanca y Salina Cruz, el coeficiente es considerablemente mayor a cero, por lo que en el manejo del equipo de desulfuración o en la mezcla de crudos deben existir factores que afecten la distribución del contenido de azufre.

En las 3 normas se especifica que el contenido máximo de azufre debe ser 0.05% en peso. El 99.8% de los lotes analizados cumplió con la especificación.

#### 4.2.8 Contenido de compuestos aromáticos

Para la octava propiedad a analizar los resultados son los siguientes:

Refinería	Contenido promedio de aromáticos (%v)			
	Contenido de aromáticos	Desviación estándar	Desv. est. * 100 Cont. de aromat.	Coefficiente de asimetría
Cadereyta	18.11	2.6604	14.6876	1.0677
Ciudad Madero	22.63	3.2414	14.3208	1.5027
Minatitlán	25.14	3.1106	12.3742	-0.4650
Salamanca	23.10	5.0573	21.8907	-0.6562
Salina Cruz	25.54	2.4344	9.5324	0.4451
Tula	24.64	2.5578	10.3793	-0.3651

En el sistema mexicano de refinación Salina Cruz produce un diesel que en promedio tiene el mayor contenido de aromáticos. El diesel que se produce en Cadereyta presenta la menor cantidad de compuestos aromáticos.

En Salina Cruz, la dispersión es menor que en cualquier otra refinería. La mayor dispersión se presenta nuevamente en Salamanca.

En Cadereyta y Ciudad Madero también se efectúan acciones que repercuten en la distribución normal del contenido de aromáticos.

La Norma Oficial Mexicana establece un máximo de 30% de compuestos aromáticos, el 99% del combustible cumple con dicha especificación.

La ASTM-D-975 exige que si el valor del índice cetano es menor a 40 el contenido de aromáticos no debe ser mayor a 35%. El 100% de los lotes de diesel cumplió con la especificación de la cantidad de aromáticos. El índice cetano se analizará posteriormente.

La norma de California establece un máximo de 10% para el contenido de compuestos aromáticos en el diesel. Si regresamos al segundo capítulo, encontraremos que tanto el azufre como los compuestos aromáticos tienen capacidad lubricante y si se disminuyen en exceso pueden provocar un mal funcionamiento del motor y ocasionar un incremento en las emisiones.

En relación con la norma de California, en esta región se exige una cantidad máxima de compuestos poliaromáticos (1.4%p) en el diesel. En la NOM-086 y en la ASTM-D-975 no se regulan. Si revisamos nuevamente al capítulo II, se menciona que la cantidad de compuestos aromáticos y de hidrocarburos poliaromáticos en las emisiones depende de la concentración de poliaromáticos en el combustible; para el caso de los compuestos aromáticos se cumple si el porcentaje de compuestos aromáticos en el diesel es menor a 35% y, para los HPA, siempre existe relación entre las emisiones y la concentración de estos compuestos en el combustible; además se establece que al reducir la cantidad de compuestos poliaromáticos, las emisiones de compuestos aromáticos y de poliaromáticos se reducen considerablemente. Por esta razón, creemos necesaria la regulación de dichos compuestos.

#### 4.2.9 Índice de Cetano

Esta propiedad del diesel se analizará detalladamente en el siguiente capítulo.

#### 4.2.10 Número de lotes analizados

Al inicio de esta sección se mencionó que Pemex proporcionó datos de 13 meses. En la siguiente tabla se detalla el número de lotes analizados de cada refinería en los ocho meses de 1997 y en los primeros cinco meses de 1998.

Refinería	No. lotes analizados		
	1997	1998	Total
<i>Cadereyta</i>	195	96	291
<i>Ciudad Madero</i>	119	88	207
<i>Minatitlán</i>	158	89	247
<i>Salamanca</i>	295	154	449
<i>Salina Cruz</i>	189	137	326
<i>Tula</i>	213	133	346
<i>No. total de lotes</i>	1169	697	1866

La refinería en que más lotes se analizaron en los ocho meses de 1997 fue Salamanca, con un total de 295 lotes. También en los primeros cinco meses de 1998, esta refinería presentó la mayor cantidad de lotes (154).

En las hojas de datos de Pemex, en los trece meses analizados, la refinería que registra el mayor número de lotes que no cumplen con alguna especificación es Minatitlán con 22; por el contrario, en Salina Cruz en este período existe sólo un lote que no cumple con una especificación de la NOM-086.

## Capítulo V

### El índice de cetano en el diesel mexicano

En el capítulo anterior se analizaron varias propiedades del diesel. En este capítulo se estudiarán los datos del índice de cetano de cada refinería, así como la tendencia que siguió dicho índice en los 13 meses analizados.

Además, para una refinería en particular, se estudiarán las posibles correlaciones entre las diferentes propiedades del diesel que se determinan en forma experimental.

#### 5.1 Análisis estadístico del índice de cetano

##### 5.1.1 Índice de cetano estimado de acuerdo a la norma ASTM-D-976

Como se ha descrito en los capítulos II y III, existen dos ecuaciones para calcular el índice de cetano. Por esta razón analizaremos los resultados de ambas ecuaciones.

Iniciaremos con el índice de cetano de la norma ASTM-D-976. Las estadísticas son las siguientes:

Refinería	Índice de cetano promedio según la norma ASTM-D-976			
	Índice de cetano	Desviación estándar	Desv. est. * 100 Índice de cetano	Coefficiente de asimetría
Cadereyta	52.57	1.5062	2.8652	-2.1554
Ciudad Madero	53.00	1.3555	2.5575	3.7145
Minatitlán	54.50	1.5319	2.8106	-1.6866
Salamanca	52.98	1.9214	3.6264	-0.5384
Salina Cruz	53.62	1.2652	2.3597	-0.9685
Tula	53.24	1.6893	3.1730	-0.2193

La refinería con el valor promedio más alto es Minatitlán con 54.50. Cadereyta produce el diesel con el índice de cetano en promedio más bajo; esta refinería es la que presenta la menor temperatura del 50% recuperado, razón por la cual registra el índice de cetano más bajo.

La dispersión más amplia de índice de cetano se presenta en Salamanca y, el índice de cetano está mejor controlado en Salina Cruz.

En Cadereyta, Minatitlán, Salina Cruz y Ciudad Madero, se presentan valores del coeficiente de asimetría distantes de cero, ya sean positivos o negativos, por lo que existen acciones en el proceso de refinación o variaciones en la mezcla de crudo alimentado que inciden en una distribución no aleatoria del índice de cetano.

#### 5.1.2 Índice de cetano estimado de acuerdo a la norma ASTM-D-4737

Los resultados obtenidos con la ecuación que la norma ASTM-D-4737 propone, se presentan a continuación:

Refinería	Índice de cetano promedio según la norma ASTM-D-4737			
	Índice de cetano	Desviación estándar	Desv. est. * 100 Índice de cetano	Coefficiente de asimetría
Cadereyta	54.24	1.5882	2.9284	-0.4415
Ciudad Madero	55.28	1.7851	3.2290	7.4144
Minatitlán	54.74	1.6859	3.0795	-1.1996
Salamanca	54.12	2.4390	4.5070	-0.1556
Salina Cruz	54.42	1.4583	2.6797	0.0198
Tula	54.59	2.0259	3.7108	0.1617

A diferencia de los resultados obtenidos con la ecuación de la norma ASTM-D-976, en los cuales, la refinería que presentaba el promedio más alto era Minatitlán y el menor correspondía a

Cadereyta; con esta ecuación Ciudad Madero muestra el índice de cetano promedio más alto y, Salamanca, el promedio más bajo, aunque no muy lejos del valor de Cadereyta.

Es importante resaltar que la ecuación más reciente proporciona valores del índice de cetano mayores a los calculados con la ecuación de la norma ASTM-D-976, lo que señala que la temperatura del 90% y, principalmente la temperatura del 10% recuperado, contribuyen favorablemente al valor del índice de cetano.

La dispersión de resultados en las refinerías no depende de la ecuación utilizada, ya que, Salamanca y Salina Cruz presentan la mayor y menor dispersión, respectivamente.

Contrariamente a lo que sucede con los valores de la norma ASTM-D-976, la distribución de los valores del índice de cetano calculado con la norma ASTM-D-4737, en la mayoría de las refinerías sigue una tendencia normal. Al utilizar las ecuaciones de las dos normas Minatitlán presenta un coeficiente de asimetría considerablemente alejado de cero; sin embargo, el resultado más sorprendente es el que se registra en Ciudad Madero, en donde los valores del coeficiente de asimetría del índice de cetano calculado con la ecuación de la norma ASTM-D-976 y de la norma D-4737 están extremadamente alejados de cero, pero en la segunda, se obtiene un valor del doble que con la primera.

Lo anterior indica que, en algunas refinerías se ejercen acciones que repercuten en el proceso, o bien, se modifica la mezcla de crudos; este fenómeno se hace particularmente evidente en Ciudad Madero.

En relación con el índice cetano especificado en la NOM-086, el cálculo debe realizarse de acuerdo a la norma ASTM-D-976 y se establece un valor de 48 como mínimo. Petróleos Mexicanos, en sus hojas de datos, indica que todos los lotes de combustible cumplen con lo establecido en la Norma Oficial Mexicana; sin embargo, al calcular por nuestra cuenta, 12 lotes presentaron un índice de cetano menor a 48.

Al comparar las NOM-086 con las normas estadounidenses, encontraremos que en la ASTM-D-975 se exige un número de cetano de 40 y, en la norma del estado de California el número de cetano mínimo es 48. Se ha analizado que el número de cetano es dos unidades menor al índice de cetano. Al revisar los valores obtenidos, se encontró que el 3.1% de los lotes no cumplen con la norma del estado de California y sólo un lote estaría fuera de lo especificado en la norma ASTM-D-975.

## 5.2 Tendencia del índice de cetano en las refinerías mexicanas

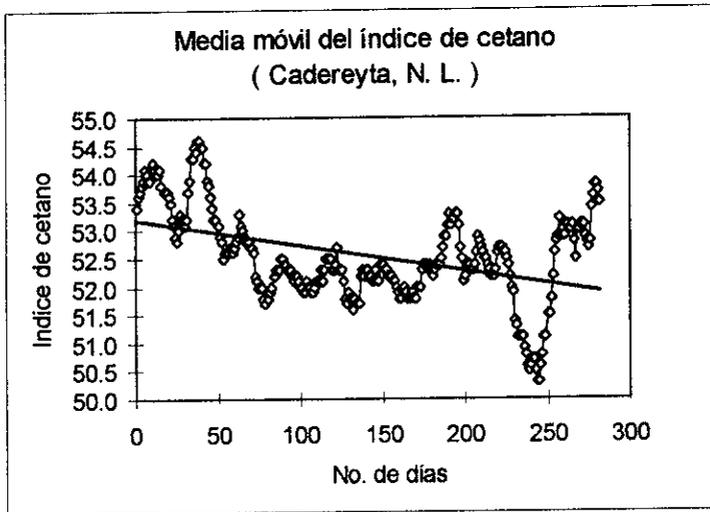
En la sección anterior se presentaron las estadísticas del índice de cetano calculado con las ecuaciones de las dos normas de la ASTM. Ahora, analizaremos el comportamiento del índice de cetano que informa Pemex en las hojas de datos, durante los 13 meses analizados.

Los resultados aparecerán por refinería. Para obtener esta tendencia se realizaron las medias móviles agrupando

consecutivamente los datos de 10 lotes a partir de la información que proporcionó Petróleos Mexicanos.

### 5.2.1 Cadereyta, N. L.

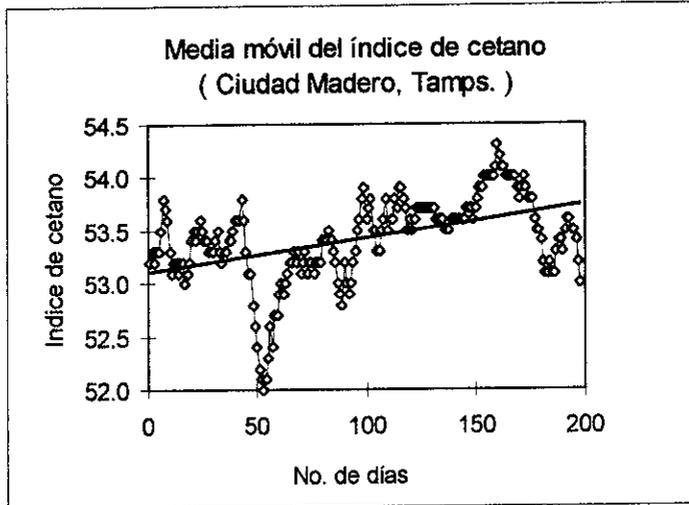
La tendencia durante los 13 meses fue la siguiente:



En esta gráfica se puede observar que el índice de cetano, no obstante que cumple ampliamente con las especificaciones, tiende a disminuir a lo largo del período analizado.

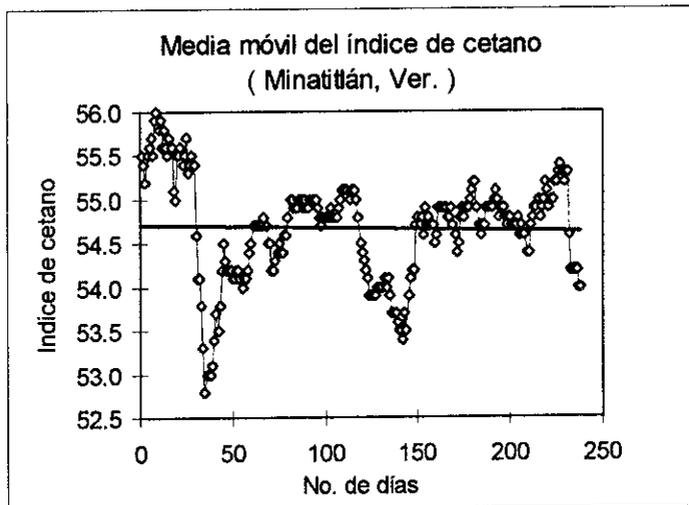
### 5.2.2 Ciudad Madero, Tamps.

Como se observa en la siguiente gráfica el índice de cetano tiende a aumentar en Ciudad Madero.



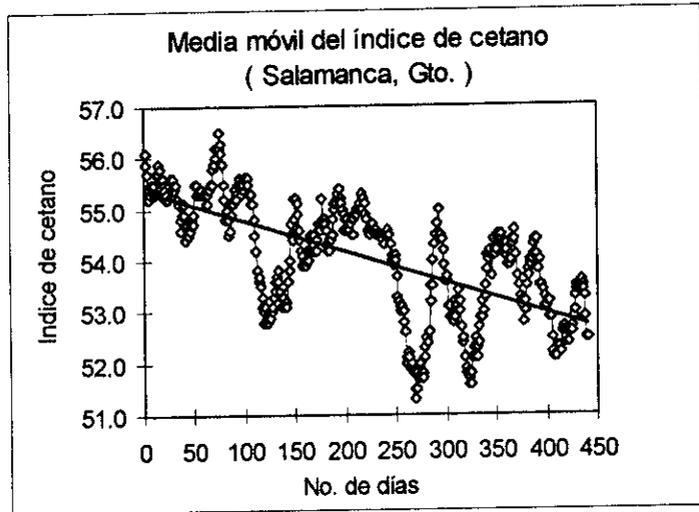
### 5.2.3 Minatitlán, Ver

La tendencia del índice de cetano en la refinería de Minatitlán oscila alrededor de 54.5.



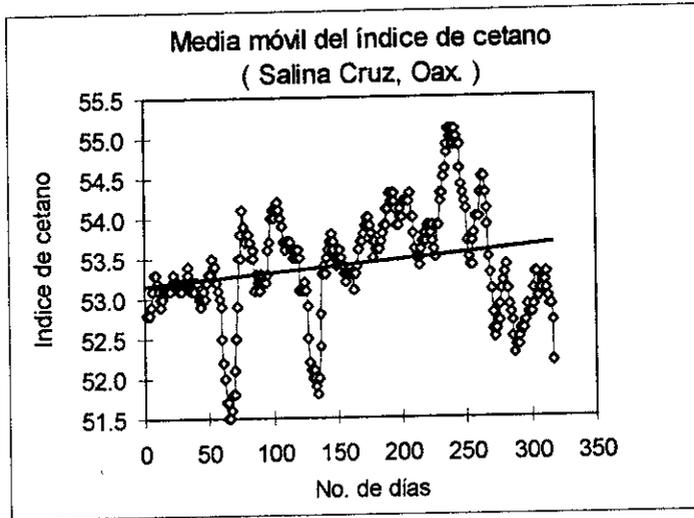
#### 5.2.4 Salamanca, Gto.

En Salamanca la tendencia es semejante a la que se registra en Cadereyta.



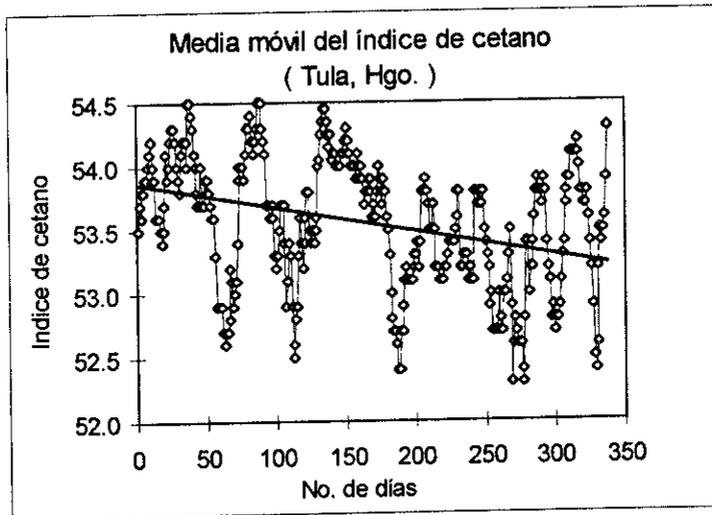
#### 5.2.5 Salina Cruz, Oax.

Se observa un ligero incremento en la tendencia del índice de cetano en Salina Cruz.



### 5.2.6 Tula, Hgo.

Para la última refinería, la tendencia aparece a continuación:



En la refinería de Tula se nota una tendencia a que disminuya el índice de cetano.

En resumen, en las refinerías de Cadereyta, Salamanca y Tula el índice de cetano muestra una tendencia a disminuir. Por otro lado, en Minatitlán se observa una tendencia a conservar el mismo valor. En Ciudad Madero es notoria la tendencia a un incremento en el índice de cetano, mientras que la tendencia en Salina Cruz es a un incremento pequeño.

### 5.3 Correlaciones entre las propiedades del diesel

Al inicio del capítulo se mencionó que en las propiedades del diesel, determinadas experimentalmente, tales como el peso específico, las temperaturas de destilación, el punto de inflamación, la viscosidad, el contenido de azufre y de compuestos aromáticos, entre otros; podrían correlacionarse. Este análisis se realizó en todas las refinerías, pero sólo se presentarán los resultados obtenidos en Salina Cruz.

La tabla de resultados aparece a continuación:

<i>Salina Cruz</i>			
<i>Variable dependiente</i>	<i>Variable independiente</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>Tipo de correlación</i>
<i>T<sub>10</sub></i>	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>0.6422</i>	<i>directa</i>
<i>T<sub>90</sub></i>	<i>T<sub>10</sub></i>	<i>0.0171</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>0.1816</i>	<i>directa</i>
<i>Peso específico</i>	<i>T<sub>10</sub></i>	<i>0.6087</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>0.7132</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>90</sub></i>	<i>0.0564</i>	<i>directa</i>
<i>Viscosidad</i>	<i>Peso específico</i>	<i>0.5586</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>10</sub></i>	<i>0.4993</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>0.6183</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>90</sub></i>	<i>0.1728</i>	<i>directa</i>
<i>Temperatura de inflamación</i>	<i>Peso específico</i>	<i>0.2382</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>10</sub></i>	<i>0.4150</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>0.1493</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>90</sub></i>	<i>0.0016</i>	<i>directa</i>
	<i>Viscosidad</i>	<i>0.1791</i>	<i>directa</i>
<i>Contenido de azufre</i>	<i>Peso específico</i>	<i>0.0105</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>10</sub></i>	<i>0.0048</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>0.0063</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>90</sub></i>	<i>0.0042</i>	<i>directa</i>
	<i>Viscosidad</i>	<i>0.0027</i>	<i>directa</i>
	<i>T. inflamación</i>	<i>0.0004</i>	<i>inversa</i>
<i>Contenido de aromáticos</i>	<i>Peso específico</i>	<i>0.1447</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>10</sub></i>	<i>0.1273</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>50</sub></i>	<i>0.0165</i>	<i>directa</i>
	<i>T<sub>90</sub></i>	<i>0.0031</i>	<i>directa</i>
	<i>Viscosidad</i>	<i>0.1026</i>	<i>directa</i>
	<i>T. inflamación</i>	<i>0.0607</i>	<i>directa</i>
	<i>Cont. de azufre</i>	<i>0.0133</i>	<i>directa</i>

### 5.3.1 Temperatura del 10% recuperado

La primera variable dependiente a analizar es la temperatura del 10% recuperado. La única correlación de  $T_{10}$  como variable

dependiente presenta un valor de  $R^2$  de 0.6422 y el tipo de correlación que presenta con  $T_{50}$  es directa.

El valor de  $R^2$  nos señala si existe o no dependencia entre variables, es decir, mientras más cercano a 1 se encuentre dicho valor, existirá mejor correlación entre las variables. En este caso, existe una cierta dependencia entre  $T_{10}$  y  $T_{50}$ .

La correlación entre las variables puede ser directa o inversa. La relación entre  $T_{10}$  y  $T_{50}$  es directa, es decir, a medida que  $T_{50}$  aumente el valor de  $T_{10}$  aumentará.

### 5.3.2 Temperatura del 90% recuperado

Las correlaciones entre la temperatura del 90% recuperado y las otras dos temperaturas de destilación son directas; sin embargo, los valores de  $R^2$  señalan que no existe dependencia.

### 5.3.3 Peso específico

El peso específico muestra un valor de  $R^2$  relativamente alto con  $T_{10}$  y  $T_{50}$  y, en los dos casos, la dependencia es directa. Por el contrario, el peso específico no depende de  $T_{90}$ .

### 5.3.4 Viscosidad

Como se puede observar, existe una estrecha relación de la viscosidad con el peso específico,  $T_{10}$  y, principalmente, con  $T_{50}$ . En los 3 casos la dependencia es directa.

### 5.3.5 Temperatura de inflamación

La temperatura de inflamación depende ligeramente de  $T_{10}$  y la relación entre estas propiedades es directa.

### 5.3.6 Contenido de azufre

En ninguno de los casos existe correlación.

### 5.3.7 Contenido de aromáticos

La cantidad de compuestos aromáticos no depende de ninguna propiedad del combustible.

En conclusión, las propiedades que determinan en gran parte las características del diesel mexicano son el peso específico y las temperaturas de destilación del 10 y 50%. Estas temperaturas son variables de la ecuación de la norma ASTM-D-4737 para calcular el índice de cetano; además el peso específico a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ }^{\circ}\text{C}$  se relaciona con la densidad a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; por esta razón, nuevamente se recomienda utilizar esta ecuación para calcular el índice de cetano.

## 5.4 El índice de cetano como variable independiente

Dentro de la hipótesis planteada para esta tesis, se establece que además del peso específico y de las temperaturas de destilación del 10, 50 y 90% recuperado, existe otra propiedad del diesel (el índice de cetano) que influye en las propiedades restantes del combustible como son la viscosidad, la temperatura de inflamación, el contenido de azufre y el contenido de aromáticos.

En la siguiente tabla aparece el índice de cetano calculado con la norma ASTM-D-976 así como el índice de cetano calculado con la norma ASTM-D-4737, ambos como variables independientes. En los dos casos se realizaron los análisis correspondientes para verificar si el índice de cetano afecta a las demás propiedades del diesel. Por esta razón también se presentan los valores de  $R^2$  y el tipo de correlación.

Al igual que en la tabla anterior sólo se presentan los resultados obtenidos en la refinería de Salina Cruz.

<i>Salina Cruz</i>				
<i>Variable dependiente</i>	<i>Índice de Cetano</i>			
	<i>ASTM-D-976</i>		<i>ASTM-D-4737</i>	
	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>Tipo de correlación</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>Tipo de correlación</i>
<i>Viscosidad</i>	<i>0.2140</i>	<i>directa</i>	<i>0.2777</i>	<i>directa</i>
<i>Temperatura de inflamación</i>	<i>0.0052</i>	<i>directa</i>	<i>0.0740</i>	<i>directa</i>
<i>Contenido de azufre</i>	<i>0.0730</i>	<i>directa</i>	<i>0.0530</i>	<i>directa</i>
<i>Contenido de aromáticos</i>	<i>0.0732</i>	<i>directa</i>	<i>0.0821</i>	<i>directa</i>

#### 5.4.1 Viscosidad

El tipo de correlación que presenta la viscosidad con los dos índices de cetano es directa; sin embargo, el valor de  $R^2$ , en ambos casos, demuestra que la viscosidad no depende del índice de cetano.

#### 5.4.2 Temperatura de inflamación

Los valores de  $R^2$  señalan que no existe correlación entre la temperatura de inflamación y los dos índices de cetano.

Es importante señalar que el índice de cetano de la norma ASTM-D-976 como variable independiente presenta el menor valor de  $R^2$  con esta propiedad, a diferencia del índice de cetano de la norma ASTM-D-4737 que presenta el menor valor de  $R^2$  con el contenido de azufre.

#### 5.4.3 Contenido de azufre

En los dos casos, el valor de  $R^2$  señala que el contenido de azufre no depende del índice de cetano.

#### 5.4.4 Contenido de aromáticos

El contenido de aromáticos tampoco depende del índice de cetano.

En conclusión, ciertas propiedades del diesel mexicano como la viscosidad, la temperatura de inflamación, el contenido de azufre y el contenido de aromáticos no dependen del índice de cetano.

## Capítulo VI

### Calidad del diesel mexicano a nivel Internacional

En México y en el resto del mundo se han efectuado mejoras en las plantas de refinación para elevar la calidad de los combustibles. En relación con la disminución del contenido de azufre a 0.05% en peso en el diesel, presentamos una tabla, en la cual, aparecen de 1993 a 1998 los países que han llevado a cabo dicha medida.

Diesel bajo en azufre para automotores	
1993	En Estados Unidos se establece un porcentaje de azufre en el diesel de 0.05
1994	En México, Canadá y Suiza se adopta el 0.05% de azufre en el combustible para uso vehicular
1995	Alemania y Austria adoptan esta medida
1996	En el resto de Europa se legisla dicha propiedad y en Corea se establece un máximo de 0.1% de azufre en el combustible.
1997	En Japón y Hong Kong se reduce el contenido de azufre a 0.05%
1998	Corea se une a los países que producen diesel con bajo contenido de azufre

Por otro lado, en los capítulos IV y V se analizaron las propiedades del diesel en las diferentes refinerías mexicanas, para demostrar que en todas las refinerías del país, el combustible es de buena calidad.

Sin embargo, en el Mercado Internacional, al momento de competir no es suficiente que las especificaciones nacionales se cumplan, en este caso del diesel, sino las más estrictas.

Es importante señalar que la calidad del diesel mexicano sobresale a nivel internacional.

En el invierno de 1997, la compañía Exxon Chemical Limited realizó un estudio en 40 países de los cinco continentes para establecer la calidad del diesel en las diferentes regiones del planeta, determinando las propiedades más importantes del combustible en muestras escogidas aleatoriamente. Cabe recordar que en el invierno la exposición a emisiones de diesel aumenta.

Entre los países que se escogieron y que se encuentran entre los que producen diesel de mejor calidad son: Suecia, Finlandia, Suiza, Alemania, los Países Bajos, Francia, Italia, el Reino Unido, Irlanda, la República Checa, España, Austria, Hungría, Grecia, Estados Unidos, Canadá y México.

Como podemos observar, México, Canadá y Estados Unidos son los únicos países que pertenecen al continente americano. El consumo de diesel en Europa es mayor que en cualquier otro lugar del mundo; además, las bajas temperaturas que se registran en el invierno europeo, estadounidense y canadiense, obligan a que la calidad del diesel producido se mejore constantemente, por lo que el hecho de que nuestro país ocupara uno de los primeros lugares sería alentador.

A continuación, presentamos los resultados que publicó el Paramins Business Centre para los combustibles analizados en 1997.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997				
Propiedades físicas				
País	Alemania	Argentina	Australia	Austria
No. muestras	24	3	8	4
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	833.5	832.9	844.4	830.6
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	3.72	3.96	4.46	3.52
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)				
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	2.45	2.79	2.84	2.34
Temperatura de escurrimiento (°C)	-29	-28	-6	-33
Temperatura de nublamiento (°C)	-9	-4	-2	-9
Temperaturas de destilación ASTM-D-86				
Temperatura inicial de ebullición	168	168	184	168
Temperatura del 10% recuperado	199	197	220	194
Temperatura del 20% recuperado	214	212	237	208
Temperatura del 50% recuperado	256	259	272	249
Temperatura del 90% o 95% recuperado	348	346	326	352
Temperatura final de ebullición	361	377	350	364
Azufre (% peso)	0.036	0.135	0.106	0.033
Índice de cetano calculado (2 variables)	50.3	51.1	50.2	49.4
Índice de cetano calculado (4 variables)	50.2	50.7	50.3	49.2
Número de cetano	50.2	52.6	51.5	50

\*\* Información proporcionada por Petróleos Mexicanos

El diesel argentino y el australiano no cumplen con la especificación de la norma ASTM-D-975 para combustibles con bajo contenido de azufre. Además el diesel de Argentina excede la especificación máxima de la temperatura del 90% recuperado de dicha norma.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997				
Propiedades físicas				
País	Bulgaria	Canadá	Corea	Dinamarca
No. muestras	4	6	5	4
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	839.0	834.8	840.3	841.4
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	4.53	2.83	4.28	3.84
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)				
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	2.87	1.96	2.74	2.55
Temperatura de escurrimiento (°C)	-11	-40	-23	-34
Temperatura de nublamiento (°C)	-2	-31	6	-11
Temperaturas de destilación ASTM-D-86				
Temperatura inicial de ebullición	185	156	157	163
Temperatura del 10% recuperado	212	184	193	194
Temperatura del 20% recuperado	226	198	218	211
Temperatura del 50% recuperado	267	239	272	261
Temperatura del 90% o 95% recuperado	345	302	338	352
Temperatura final de ebullición	377	335	367	362
Azufre (% peso)	0.262	0.032	0.086	0.045
Índice de cetano calculado (2 variables)	50.9	45.2	51.4	48.6
Índice de cetano calculado (4 variables)	50.9	44.8	49.8	47.7
Número de cetano	49.8	43.1	48.6	49.2

\*\* Información proporcionada por Petróleos Mexicanos

El combustible de Bulgaria contiene gran cantidad de azufre y el 90% destila a una temperatura mayor que lo que exige la norma ASTM. El diesel coreano también rebasa el 0.05% de azufre.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997			
Propiedades físicas			
Pais	Eslovaquia	España	E. U. A. (Centro)
No. muestras	1	12	19
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	834.3	843.0	851.3
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	3.87	4.85	3.88
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)			
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	2.53	3.06	2.54
Temperatura de escurrimiento (°C)	-36	-19	-27
Temperatura de nublamiento (°C)	-11	-1	-16
Temperaturas de destilación ASTM-D-86			
Temperatura inicial de ebullición	187	173	179
Temperatura del 10% recuperado	210	214	211
Temperatura del 20% recuperado	221	232	226
Temperatura del 50% recuperado	258	274	261
Temperatura del 90% o 95% recuperado	327	354	316
Temperatura final de ebullición	356	364	345
Azufre (% peso)	0.022	0.042	0.05
Índice de cetano calculado (2 variables)	50.4	51	45.3
Índice de cetano calculado (4 variables)	51	50.7	44.9
Número de cetano	47.5	51.8	43.1

\*\* Información proporcionada por Petróleos Mexicanos

En los tres casos se cumple con la norma ASTM-D-975.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997		
Propiedades físicas		
País	E. U. A. (Costa Este)	E. U. A. (Costa Oeste)
No. muestras	10	15
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	843.4	845.0
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	3.57	4.49
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)		
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	2.37	2.81
Temperatura de escurrimiento (°C)	-34	-18
Temperatura de nublamiento (°C)	-12	-13
Temperaturas de destilación ASTM-D-86		
Temperatura inicial de ebullición	159	182
Temperatura del 10% recuperado	200	219
Temperatura del 20% recuperado	216	234
Temperatura del 50% recuperado	256	269
Temperatura del 90% o 95% recuperado	319	319
Temperatura final de ebullición	348	344
Azufre (% peso)	0.04	0.02
Índice de cetano calculado (2 variables)	47	49.2
Índice de cetano calculado (4 variables)	46.2	49.3
Número de cetano	44.5	47.6

\*\* Información proporcionada por *Petróleos Mexicanos*

Al igual que en la página anterior, los combustibles de las dos zonas de Estados Unidos cumplen con las especificaciones.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997				
Propiedades físicas				
País	Finlandia	Francia	Grecia	Hong Kong
No. muestras	5	13	2	5
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	820.4	836.1	838.6	839.6
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	2.74	3.67	4.84	5.99
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)				
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	1.91	2.42	3.05	3.63
Temperatura de escurrimiento (°C)	-37	-33	-14	-7
Temperatura de nublamiento (°C)	-27	7	-1	2
Temperaturas de destilación ASTM-D-86				
Temperatura inicial de ebullición	174	164	184	192
Temperatura del 10% recuperado	197	194	227	234
Temperatura del 20% recuperado	208	212	242	254
Temperatura del 50% recuperado	235	259	275	291
Temperatura del 90% o 95% recuperado	300	349	354	348
Temperatura final de ebullición	314	360	365	374
Azufre (% peso)	0.003	0.044	0.044	0.127
Índice de cetano calculado (2 variables)	49.2	50	52.7	55.3
Índice de cetano calculado (4 variables)	50	49.3	54	57
Número de cetano	51.6	49	52.2	56.9

\*\* Información proporcionada por *Petróleos Mexicanos*

El diesel de Hong Kong tiene azufre en exceso y una temperatura del 90% recuperado mayor que la especificada en la norma ASTM-D-975.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997					
Propiedades físicas					
País	Hungría	India	Indonesia	Irlanda	Israel
No. muestras	2	6	2	7	4
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	847.6	838.8	845.1	842.2	846.1
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	5.11	4.72	6.66	4.89	5.77
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)					
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	3.17	2.99	3.87	2.99	3.50
Temperatura de escurrimiento (°C)	-24	4	5	-35	-11
Temperatura de nublamiento (°C)	-8	9	7	-7	1
Temperaturas de destilación ASTM-D-86					
Temperatura inicial de ebullición	199	137	194	170	202
Temperatura del 10% recuperado	228	191	234	209	241
Temperatura del 20% recuperado	241	222	254	230	257
Temperatura del 50% recuperado	278	280	294	278	287
Temperatura del 90% o 95% recuperado	339	354	360	348	337
Temperatura final de ebullición	365	383	386	357	361
Azufre (% peso)	0.05	0.349	0.321	0.036	0.175
Índice de cetano calculado (2 variables)	50.3	51.6	53.9	52	52.6
Índice de cetano calculado (4 variables)	50.9	50	54.9	51.2	53.9
Número de cetano	49.3	51.1	55.6	50.8	53.2

\*\* Información proporcionada por *Petróleos Mexicanos*

El combustible de la India, Indonesia e Israel contiene una elevada proporción de azufre. Además, en el diesel de la India y de Indonesia el 90% destila a mayor temperatura de la especificada en la norma ASTM.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997			
Propiedades físicas			
País	Italia	Japón Grado 2	Japón Grado 3
No. muestras	20	27	4
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	836.2	836.1	817.5
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	4.39		
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)		3.96	2.49
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	2.82		
Temperatura de escurrimiento (°C)	-17	-17	-26
Temperatura de nublamiento (°C)	-2	-2	-11
Temperaturas de destilación ASTM-D-86			
Temperatura inicial de ebullición	169	174	152
Temperatura del 10% recuperado	206	220	181
Temperatura del 20% recuperado	223	242	196
Temperatura del 50% recuperado	271	285	247
Temperatura del 90% o 95% recuperado	357	338	322
Temperatura final de ebullición	369	362	356
Azufre (% peso)	0.042	0.16	0.13
Índice de cetano calculado (2 variables)	53.1	55.4	53.4
Índice de cetano calculado (4 variables)	52.9	56.1	53.1
Número de cetano	50.9	54.1	52

\*\* Información proporcionada por *Petróleos Mexicanos*

El diesel japonés no cumple con las especificaciones para los combustibles de bajo azufre.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997				
Propiedades físicas				
País	Japón Grado 3*	Lituania	México	Noruega
No. muestras	5	6	20	5
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	815.1	842.9	833.6	838.4
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)		3.83	4.26	3.40
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)	2.19			
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)		2.4	2.73	2.26
Temperatura de escurrimiento (°C)	-39	-44	-13	-43
Temperatura de nublamiento (°C)	-14	-17	-9	-17
Temperaturas de destilación ASTM-D-86				
Temperatura inicial de ebullición	147	179	188	168
Temperatura del 10% recuperado	175	209	217	195
Temperatura del 20% recuperado	189	222	231	211
Temperatura del 50% recuperado	232	255	267	250
Temperatura del 90% o 95% recuperado	318	314	326	334
Temperatura final de ebullición	352	339	355	346
Azufre (% peso)	0.09	0.027	0.038	0.043
Índice de cetano calculado (2 variables)	50.0	46.7	52.7	47.1
Índice de cetano calculado (4 variables)	50.0	46.8	53.4	46.8
Número de cetano	48.9	45.9	55.0	49.2

\* Especial

\*\* Información proporcionada por *Petróleos Mexicanos*

El diesel japonés grado 3 especial tampoco cumple la especificación para un combustible con bajo contenido de azufre.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997			
Propiedades físicas			
País	Países Bajos	Polonia	Portugal
No. muestras	9	2	3
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	833.7	839.6	842.0
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	3.84	4.28	4.79
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)			
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	2.53	2.74	3.03
Temperatura de escurrimiento (°C)	-30	-26	-14
Temperatura de nublamiento (°C)	-8	-12	1
Temperaturas de destilación ASTM-D-86			
Temperatura inicial de ebullición	166	172	179
Temperatura del 10% recuperado	199	206	211
Temperatura del 20% recuperado	217	222	229
Temperatura del 50% recuperado	262	265	276
Temperatura del 90% o 95% recuperado	345	341	364
Temperatura final de ebullición	357	373	373
Azufre (% peso)	0.043	0.103	0.208
Índice de cetano calculado (2 variables)	51.5	50.3	51.8
Índice de cetano calculado (4 variables)	51.1	49.9	51.3
Número de cetano	49.4	48.6	51.1

\*\* Información proporcionada por Petróleos Mexicanos

En Polonia y en Portugal, el diesel rebasa la cantidad de azufre permitido para ser considerado como un combustible bajo en azufre.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997			
Propiedades físicas			
Pais	Reino Unido	República Checa	Singapur
No. muestras	12	2	6
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	846.4	836.1	848.5
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	4.80	4.46	7.18
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)			
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	3.00	2.87	4.20
Temperatura de escurrimiento (°C)	-27	-32	4
Temperatura de nublamiento (°C)	-6	-8	7
Temperaturas de destilación ASTM-D-86			
Temperatura inicial de ebullición	177	178	198
Temperatura del 10% recuperado	216	216	241
Temperatura del 20% recuperado	236	231	263
Temperatura del 50% recuperado	278	271	302
Temperatura del 90% o 95% recuperado	346	334	365
Temperatura final de ebullición	358	360	387
Azufre (% peso)	0.039	0.039	0.255
Índice de cetano calculado (2 variables)	50.7	52.6	53.8
Índice de cetano calculado (4 variables)	50.1	53.1	55.8
Número de cetano	50.8	50.4	56.5

\*\* Información proporcionada por *Petróleos Mexicanos*

El diesel de Singapur no cumple con tres especificaciones, el contenido de azufre, la viscosidad cinemática a 40 °C y la temperatura del 90% recuperado.

Estudio de combustibles <i>diesel</i> a nivel mundial en el invierno de 1997			
Propiedades físicas			
País	Sudáfrica	Suecia	Suiza
No. muestras	6	5	6
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	842.7	812.7	821.6
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	5.68	3.09	2.94
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)			2
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	3.44	2.00	2.07
Temperatura de escurrimiento (°C)	-14	-35	-34
Temperatura de nublamiento (°C)	0	-34	-14
Temperaturas de destilación ASTM-D-86			
Temperatura inicial de ebullición	196	183	159
Temperatura del 10% recuperado	231	210	193
Temperatura del 20% recuperado	244	217	205
Temperatura del 50% recuperado	282	236	239
Temperatura del 90% o 95% recuperado	350	279	326
Temperatura final de ebullición	378	291	335
Azufre (% peso)	0.366	0.001	0.034
Índice de cetano calculado (2 variables)	52.2	52.3	49.9
Índice de cetano calculado (4 variables)	53.4	54	50.5
Número de cetano	49.6	54.9	50.9

*\*\* Información proporcionada por Petróleos Mexicanos*

El diesel sudafricano no cumple con dos especificaciones: el contenido de azufre y la temperatura del 90% recuperado.

Propiedades físicas		
País	Taiwán	Tailandia
No. muestras	6	5
Densidad (kg/m <sup>3</sup> a 15 °C)	840.1	833.8
Viscosidad cinemática (cSt a 20 °C)	4.81	5.26
Viscosidad cinemática (cSt a 30 °C)		
Viscosidad cinemática (cSt a 40 °C)	3.01	3.27
Temperatura de escurrimiento (°C)	-15	-2
Temperatura de nublamiento (°C)	-12	4
Temperaturas de destilación ASTM-D-86		
Temperatura inicial de ebullición	193	178
Temperatura del 10% recuperado	232	218
Temperatura del 20% recuperado	246	238
Temperatura del 50% recuperado	272	283
Temperatura del 90% o 95% recuperado	321	350
Temperatura final de ebullición	349	374
Azufre (% peso)	0.134	0.127
Índice de cetano calculado (2 variables)	51.7	55.8
Índice de cetano calculado (4 variables)	53.1	56.6
Número de cetano	50.5	55.5

\*\* Información proporcionada por Petróleos Mexicanos

En los combustibles de los dos países se rebasa la cantidad de azufre permisible de acuerdo a la norma ASTM-D-975.

Si se clasificara estrictamente a los países que cumplen con la especificación del 0.05% de azufre, por el contenido real en el diesel, México estaría entre los primeros diez lugares, superando a Francia, España, el Reino Unido e Italia.

Si de la misma forma, se tomara en cuenta el valor del número cetano, México ocuparía el primer lugar.

Aunque este criterio de selección es demasiado restrictivo, nos permite descubrir que la calidad del diesel mexicano sobresale en el ámbito internacional.

## Capítulo VII

### Conclusiones

7.1 De los 1866 lotes de diesel mexicano analizado, el 96.3% satisface la NOM-086.

7.2 El diesel mexicano por su número de cetano ocupa el primer lugar en el ámbito internacional y se encuentra entre los primeros diez lugares por el contenido de azufre en el combustible.

7.3 En los últimos meses, el índice de cetano, no obstante que cumple ampliamente con la NOM-086, muestra una ligera tendencia a disminuir en las refinerías de Cadereyta, Salamanca y Tula. Por el contrario, en Ciudad Madero y Salina Cruz el valor del índice de cetano tiende a incrementarse.

7.4 En la medida que disminuya la densidad e incremente  $T_{50}$  en el diesel, el índice de cetano aumentará.

7.5 Al calcular el índice de cetano, la ecuación de la norma reciente, la ASTM-D-4737, en la mayoría de los casos, proporciona valores más altos que la correspondiente a la norma ASTM-D-976.

7.6 El índice de cetano derivado de la norma ASTM-D-976 tiene una gran dependencia de la densidad del combustible. Al disminuir en un 2.7% el valor de esta propiedad el índice de cetano incrementa en 8 unidades.

7.7 La constante en la ecuación del índice de cetano de la norma ASTM-D-4737, tiene el mayor peso como contribución.

7.8 La relación entre la contribución al índice de cetano de la constante y el factor dependiente de la densidad en la norma ASTM-D-976 es constante. En la norma ASTM-D-4737 se cumple esta condición si la densidad es menor a  $0.85 \text{ g/cm}^3$ .

7.9 Las propiedades físicas del diesel como viscosidad, temperatura de inflamación e índice de cetano del diesel guardan una cierta relación con el peso específico y las temperaturas del 10 y 50% recuperado, principalmente. Estas propiedades se relacionan con el índice de cetano de la norma ASTM-D-4737.

En las refinerías de Salina Cruz y Cadereyta se advierte la mayor correlación entre dichas propiedades.

7.10 El índice de cetano no influye en ninguna de las siguientes propiedades: viscosidad, temperatura de inflamación, contenido de azufre y contenido de aromáticos.

7.11 Los hidrocarburos poliaromáticos (HPA) en las emisiones de diesel dependen de la cantidad de HPA presentes en el combustible. Además, los compuestos aromáticos en las emisiones dependen de la cantidad de HPA en el combustible, cuando la cantidad de compuestos aromáticos en el combustible sea menor o igual a 35%. El contenido de estos compuestos no se encuentra especificado en la NOM-086 y consideramos que es importante restringir la cantidad de HPA en el diesel mexicano por la influencia que tienen en las emisiones. En el estado de California se limita el contenido de HPA a 1.4% en peso y en

Suecia se exige 0.02% en volumen para el Diesel 1 y 0.1% para el Diesel 2.

7.12 El valor máximo para la temperatura del 10% recuperado está sobreespecificado en la NOM-086, en por lo menos 18 °C.

7.13 No obstante, que el índice de cetano depende fundamentalmente de  $T_{50}$  y la densidad, ninguna de estas variables está especificada en la NOM-086. Se recomienda que, en futuras revisiones de la NOM-086, las autoridades establezcan límites para el peso específico y  $T_{50}$ .

7.14 Cadereyta es la refinería que produce diesel con el promedio más bajo de  $T_{50}$ , lo cual influye para que su diesel registre el promedio más bajo del índice de cetano calculado con la ecuación de la norma ASTM-D-976, no obstante que cumple ampliamente con el índice de cetano especificado en la NOM-086.

7.15 Tula es la refinería que produce diesel con el promedio más elevado del peso específico,  $T_{10}$ ,  $T_{50}$ , viscosidad y temperatura de inflamación. El diesel proveniente de Minatitlán tiene en promedio la temperatura más elevada del 90% recuperado.

7.16 El diesel proveniente de Salamanca tiene en promedio la menor cantidad de azufre y Cadereyta el mayor contenido de azufre, no obstante que cumple con la especificación de azufre.

7.17 La proporción de compuestos aromáticos en el diesel de Cadereyta es menor que en cualquier otra refinería y el diesel de Salina Cruz es el que tiene la mayor proporción de aromáticos.

7.18 El diesel de Ciudad Madero tiene el mayor valor de índice de cetano promedio si éste se calcula con la ecuación que proporciona la norma ASTM-D-4737, mientras que el diesel procedente de Minatitlán muestra el mayor valor de índice de cetano cuando se calcula con la norma ASTM-D-976, a pesar de que el diesel de Ciudad Madero tiene en promedio el peso específico más bajo.

7.19 El diesel de Salamanca presenta la mayor dispersión de valores en varias propiedades del diesel.

7.20 La refinería de Ciudad Madero es la que aparentemente ha modificado las condiciones de operación, o bien, ha alterado la composición de la mezcla de crudo, de manera que los valores de diferentes propiedades del diesel presentan una distribución no aleatoria.

**\* Información electrónica**

*Las direcciones electrónicas de las bases de datos consultadas en la Red Mundial de Información, son las siguientes:*

E1 *www.shell.ca.com*

E2 *www.dieseln.net.com*

E3 *www.space.arc.nasa.gov*

E4 *www.britishcolumbia.com*

*Otras direcciones de referencia*

E5 *www.arb.gov*

E6 *www.healtheffects.org*

E7 *www.epa.gov*

E8 *www.sae.org*

**\*\* Normas**

N1 *Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994. Contaminación atmosférica- Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.*

N2 *Norma de la American Society for Testing and Materials ASTM-D-975. Standard Specification for Diesel Fuel Oils. Revisión de 1993.*

N3 *The California Diesel Fuel Regulations. Revisión de 1995.*

N4 *Norma de la American Society for Testing and Materials ASTM-D-976. Standard Test Methods for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels. Revisión de 1990.*

N5 *Norma de la American Society for Testing and Materials ASTM-D-4737. Standard Test Methods for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation. Revisión de 1990.*

N6 *Norma de la American Society for Testing and Materials ASTM-D-86. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products. Revisión de 1990.*

N7 *Norma de la American Society for Testing and Materials ASTM-D-1298. Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. Revisión de 1990.*

## \*\*\* Publicaciones

<sup>P1</sup> Owen, K., Coley, T., *Automotive Fuels Reference Book*, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA 1995, segunda edición, p.p. 17-30, 61-82, 331-502.

<sup>P2</sup> Menzie, C., Potocki, B., Santodonato, J., *Exposure to carcinogenic PAHs in the Environment*, *Environmental Science and Technology* Vol. 26 No. 7, 1992, p.p. 1278-1284.

<sup>P3</sup> Menck, H., Casagrande, J., Henderson, B., *Industrial Air Pollution: Possible Effect on Lung Cancer*, *Science* Vol. 183, enero 1974, p.p. 210-211.

<sup>P4</sup> Westerholm, R., et al., *Chemical analysis and Biological testing of exhaust emissions from two catalysis equipped light duty vehicles operated at constant cruising speeds 70 and 90 km/h and during acceleration conditions from idling up to 70 and 90 km/h*, *The Science of the Total Environment* Vol. 93, 1990, p.p. 191-198.

<sup>P5</sup> Westerholm, R., Li, H., *A Multivariate Analysis of Fuel-Related Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Heavy-Duty Diesel Vehicles*, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, 1994, 965-972.

## Otras Publicaciones de Referencia

<sup>P6</sup> Dickson, C., Sturm, G. P., *Diesel Fuel Oils, 1997*, Niper-202 PPS, Oklahoma, enero 1998.

<sup>P7</sup> Exxon Chemical Limited, *Winter Diesel Fuel Quality Survey (Worldwide 1997)*, Paramins Business Centre, enero 1998.

<sup>P8</sup> Henderson, P., *Diesel Fuel Update*, Conferencia dentro de la Convención Internacional de la Asociación Internacional de Especialistas en Diesel, agosto 1994.

<sup>P9</sup> Moller, M., Hagen, I., Ramdahl, T., *Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC) identified in source emissions and ambient air*, *Mutation Research* Vol. 157, 1985, p.p. 149-156.

<sup>P10</sup> Arey, J., et al., *The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluorantene and pyrene with the OH radical in the presence of NOx*, *Atmospheric Environment* Vol. 20 No. 12, 1986, p.p. 2339-2345.

<sup>P11</sup> Williams, P., Abbass, M., Andrews, G., *Diesel Particulate Emissions: The Role of Unburned Fuel*, *Combustion and Flame* Vol. 75, 1989, p.p. 1-24.

<sup>P12</sup> Barbella, R., Ciajolo, A., D'Anna, A., *Effect of Fuel Aromaticity on diesel Emissions*, *Combustion and Flame* Vol. 77, 1989, p.p. 267-277.

<sup>P13</sup> Barbella, R., Bertoli, C., Ciajolo, A., D'Anna, A., Behavior of a Fuel Oil During the Combustion Cycle of a Direct Injection Diesel Engine, *Combustion and Flame* Vol. 82, 1990, p.p. 191-198.

<sup>P14</sup> Flesher, J., Myers, S., Rules of Molecular Geometry for Predicting Carcinogenic Activity of Unsubstituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, *Teratogenesis, Carcinogenesis and Mutagenesis* Vol. 11, 1991, 41-54.

<sup>P15</sup> Ennever, F., Biologically Based Mathematical Models of Lung Cancer Risk, *Epidemiology* Vol. 4 No. 3, 1993, p.p. 193-194.

<sup>P16</sup> Tancell, P., et al., The sources of benzo[a]pyrene in diesel exhaust emissions, *The Science of the Total Environment* Vol. 162, 1995, p.p. 179-186.

<sup>P17</sup> Westerholm, R., Egebäck, K., Exhaust Emissions from Light- and Heavy-duty Vehicles: Chemical Composition, Impact of Exhaust after Treatment, and Fuel Parameters, *Environmental Health Perspectives* Vol. 102, 1994, p.p. 13-23.

<sup>P18</sup> Hammerle, R., Schuetzle, D., Adams, W., A Perspective on the Potential Development of Environmentally Acceptable Light-duty Diesel Vehicles, *Environmental Health Perspectives* Vol 102, 1994, p.p. 25-30.

<sup>P19</sup> Strandell, M., et al., Chemical Analysis and Biological Testing of a Polar Fraction of Ambient Air, Diesel Engine, and Gasoline Engine Particulate Extracts, *Environmental Health Perspectives* Vol. 102, 1994, p.p. 85-92.

<sup>P20</sup> Tancell, P., et al., Survival of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Diesel Combustion, *Environmental Science and Technology* Vol. 29 No. 11, 1995, p.p. 2871-2876.