

00577



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

Facultad de Química
División de Estudios de Posgrado

El Análisis Detallado de Hidrocarburos en Gasolina
y su Confirmación por Técnicas Espectrométricas.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(Química Analítica)

P R E S E N T A:

MIGUEL AGUSTIN DOMINGUEZ BARRON



MEXICO D.F.

2000.

282906



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:	M. en C. Santiago Capella Vizcaíno Facultad de Química, UNAM.
Vocal:	Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos Facultad de Química, UNAM.
Secretario:	M. en C. Lilia Castro Ortiz Instituto Mexicano del Petróleo.
Primer suplente:	Dra. Evangelina Camacho Frías Instituto de Química, UNAM.
Segundo suplente:	M. en C. José Luis Gallegos Pérez Facultad de Química, UAQ.

Sitios donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos,
Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM.

Fisicoquímica Atmosférica III
Departamento de Ciencias Ambientales
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

Asesor del Tema

M. en C. Francisco Rojo Callejas
Facultad de Química, UNAM.

Sustentante

Ing. Miguel Agustín Domínguez Barrón

Agradecimientos

Al creador y redentor del mundo por su paciencia y cariño.

A Miguel Domínguez Avila, Guadalupe Barrón Cervantes y Enriqueta Cervantes Marcelaño por cada una de las bendiciones compartidas.

A Michel Thibert Chavagnac por su amistad, apoyo y entusiasmo.

A Santiago Capella Vizcaíno, Jorge Alcaraz Cienfuegos, Filiberto Mendoza, Oscar Hernández y Alberto Rosas, por haber compartido sus proyectos y su amistad en la Facultad de Química de la UNAM. A Luis Gerardo Ruiz y José Manuel Hernández por su apoyo en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. Asimismo, a Javier Cruz por su apoyo en la Facultad de Química de la UNAM.

A los miembros del departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM que participaron en mi formación, en especial, a Francisco Rojo Callejas por su entusiasmo y su compañerismo, y a Luz Elena Vera Avila, Octavio Reyes Salas, a Toña Dosal Gómez y a Humberto Gómez por su amistad y aliento

A Noé Zuñiga Villarreal, Edgar Villarruel Rivas y Leticia Rivera Vázquez por el entusiasmo para revisar los borradores.

A Miguel, Rebeca y Gabriel por los sábados y domingos compartidos y a mis hermanos por su paciencia y amor.

Al sistema mexicano de educación gratuita, especialmente a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto Politécnico Nacional por su esfuerzo y dedicación de cada día.

Agradecimiento Especial

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar este posgrado.

INDICE

Resumen.	1
Objetivos.	2
Capítulo 1. Antecedentes.	
1.1 La Identificación por Índices de Retención Lineales.	3
1.2 Métodos para el Análisis Detallado de Hidrocarburos.	7
Capítulo 2. Propuesta Experimental y Resultados.	
2.1 Bases de Datos Preliminares para la Identificación de Hidrocarburos.	17
2.2 Algoritmo para el Análisis Detallado de Hidrocarburos.	29
2.3 Características de las Columnas.	31
2.4 Optimización del Método Cromatográfico.	34
2.5 Análisis Detallado de Hidrocarburos de una Gasolina Terminada.	38
2.6 Confirmación por Técnicas Espectrométricas.	43
2.7 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de Alquilación de Isoparafinas con Olefinas Ligeras y su Confirmación por Espectrometría de Infrarrojo.	64
2.8 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de la Alquilación de Benceno con Propileno y Determinación de Fórmula Molecular por Espectrometría de Masas.	65
2.9 Análisis Detallado de Hidrocarburos en el Proceso de Reformación.	68

Capítulo 3. Discusión de Resultados.	
3.1 Bases de Datos Preliminares para la Identificación de Hidrocarburos.	78
3.2 Algoritmo para el Análisis Detallado de Hidrocarburos.	79
3.3 Características de las Columnas.	80
3.4 Optimización del Método Cromatográfico.	81
3.5 Análisis Detallado de Hidrocarburos de una Gasolina Terminada.	85
3.6 Confirmación por Técnicas Espectrométricas.	86
3.7 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de Alquilación de Isoparafinas con Olefinas Ligeras y su Confirmación por Espectrometría de Infrarrojo.	93
3.8 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de la Alquilación de Benceno con Propileno y Determinación de Fórmula Molecular por Espectrometría de Masas.	94
3.9 Análisis Detallado de Hidrocarburos en el Proceso de Reformación.	95
Capítulo 4. Conclusiones.	98
Bibliografía.	101
Anexos.	103
A.1 Cromatogramas de Diferentes Gasolinas.	104
A.2 Espectros Infrarrojos en Fase Vapor de Hidrocarburos.	109
A.3 Espectros de Masas de Hidrocarburos, Trampa Iónica.	110
A.4 Calibración del Espectrómetro de Masas	112

Resumen

Se decidió realizar el presente trabajo para delimitar los criterios que garantizan el análisis de una gasolina por el Análisis Detallado de Hidrocarburos con el fin de implantar ésta metodología en el Laboratorio de Investigación en Procesos de la Facultad de Química de la UNAM.

El algoritmo de análisis se basa en la identificación de los hidrocarburos por medio de Índices de Retención Lineales. Se utilizaron dos columnas comerciales y cuatro gasolinas patrón para construir las bases de datos necesarias para caracterizar diferentes gasolinas. Para reducir el tiempo de análisis, en un 50% del señalado en los métodos internacionales normalizados, se utilizó hidrógeno como fase móvil. La separación cromatográfica fue optimizada tomando como referencia a las gasolinas mexicanas, Magna Sin y Premium.

La confirmación del Análisis Detallado de Hidrocarburos se realizó con técnicas espectrométricas. Primero se acopló la columna capilar a un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier y después a un espectrómetro de masas. La información espectral también permitió conocer la estructura o la fórmula molecular de hidrocarburos no incluidos en nuestras bases de datos preliminares.

Durante la implantación del método se analizaron de alquilados de una refinería de PEMEX, gasolinas de la alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras y gasolinas de la alquilación de benceno con propileno.

Quedó comprobado que la veracidad del Análisis Detallado de Hidrocarburos depende de la posibilidad de reproducir las condiciones de la separación cromatográfica de referencia, la participación de un analista capacitado y de la selección correcta de la base de datos.

Objetivo General

Establecer los criterios que garantizan la caracterización correcta de una gasolina por el Análisis Detallado de Hidrocarburos e implantar este método en el Laboratorio de Investigación en Procesos, utilizando la infraestructura básica de este laboratorio.

Objetivos Particulares

Desarrollar un algoritmo para el análisis de gasolinas por cromatografía de gases de alta resolución y emplear un programa de computación que calcula los Índices de Retención Lineales de los hidrocarburos en una gasolina problema para realizar su caracterización.

Construir diferentes bases de datos ordenadas por los Índices de Retención Lineales de hidrocarburos en una gasolinas patrón.

Optimizar parámetros cromatográficos, como columna y fase móvil, para lograr la máxima resolución posible en el menor tiempo.

Aplicar el Análisis Detallado de Hidrocarburos para el análisis de diferentes gasolinas .

Verificar el método bajo estudio mediante el empleo de espectrómetros acoplados a un cromatógrafo de gases.

Elaborar material de apoyo que sirva para la capacitación de especialistas involucrados en el Análisis Detallado de Hidrocarburos.

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1 Identificación por Índices de Retención Lineales.

Los componentes de una mezcla eluyen de una columna cromatográfica durante la separación en un tiempo característico, por tanto, resulta práctico intentar la identificación de los componentes separados por medio de la comparación entre los tiempos de retención presentados por los compuestos puros y los tiempos de retención de los componentes de la mezcla bajo análisis. Sin embargo, el tiempo de retención es difícil de correlacionar con parámetros que ayudan a mantener bajo control las variaciones de las condiciones de operación del cromatógrafo, sistemáticas o aleatorias.

Una segunda alternativa es utilizar el factor de capacidad, el cual caracteriza la retención presentada por un compuesto en una columna específica a una temperatura determinada y puede relacionarse con algunas propiedades termodinámicas del sistema, con la relación de fases y con el coeficiente de distribución; sin embargo, el uso de diferentes velocidades de calentamiento dentro de los programas de temperatura usados para la separación de mezclas muy complejas limitan el uso de este parámetro como herramienta para la identificación de los compuestos en una mezcla, ya que este parámetro no puede definirse en separaciones con gradiente de temperatura.

Con la finalidad de contar con un parámetro de retención que no esté sujeto a las oscilaciones aleatorias de las condiciones de operación del sistema cromatográfico fue introducido el concepto de Índice de Retención. El primero de ellos fue propuesto por Kovats ¹, para condiciones de operación isotérmicas (ecuación 1). Este índice (I_s) expresa la función lineal existente entre el logaritmo de los volúmenes de retención (V_r°) de una sustancia (s) y el número de carbonos (Z) en la serie homóloga de las n -parafinas (np).

$$I_s = 100 \left(\frac{\log V_r^\circ s - \log V_r^\circ np(z)}{\log V_r^\circ np(z+2) - \log V_r^\circ np(z)} \right) + 100 z \quad (1)$$

En la figura No.1 se presentan los datos experimentales de Mc Reynolds ² obtenidos a 160 °C en una columna empacada con 20% masa de SE30 sobre Celite 545, malla 60/70, para los primeros ocho compuestos de las series homólogas de los alcoholes y los aldehídos lineales no ramificados, y para cuatro *n*-parafinas. Esta relación lineal se debe a que la energía libre de evaporación crece linealmente con el número de grupos metilo en las moléculas de una serie homóloga.

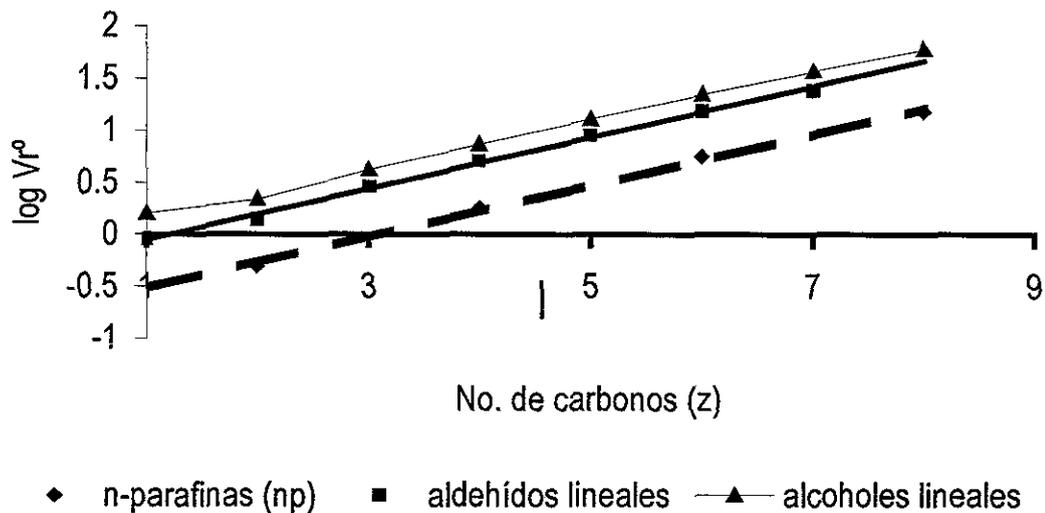


Figura No. 1. Principio de los Índices de Kovats.

Sin embargo, Ettre³ propuso que los volúmenes de retención podían ser sustituidos por los tiempos de retención corregidos (*t'*), lo cual fue aceptado y publicado posteriormente por Kovats⁴ (ecuación 2).

$$\text{FASE ESTACIONARIA} \\
 \text{SUSTANCIA} \quad (T) = 100 \left(\frac{\log t' \text{ sustancia} - \log t' \text{ npz}}{\log t' \text{ np}(z+1) - \log t' \text{ npz}} \right) + 100z \quad (2)$$

Este parámetro de retención de la sustancia es característico, pero no exclusivo, en cada fase estacionaria a una temperatura determinada (T) y es calculado por interpolación lineal. Cabe señalar que Mazor⁵ demostró que los índices de Kovats son independientes del flujo de la fase móvil y que Dahman⁶ demostró que la influencia del

soporte de la fase estacionaria y el espesor de la misma puede ser controlado por un buen tratamiento de desactivación del soporte y evitando el uso de películas delgadas. Es importante señalar que el uso de estos índices obliga a conocer el tiempo muerto del sistema cromatográfico.

A partir de las ecuaciones anteriores, Van den Dool⁷ propuso una expresión para las separaciones realizadas con programación lineal de temperatura (ecuación 3) abriendo con esto la posibilidad de utilizar el concepto de Índices de Retención para la caracterización de mezclas complejas como la gasolina. En su ecuación, las temperaturas de retención (T_r) son empleadas para el cálculo de los índices, en lugar de los tiempos de retención corregidos (t'), por lo que el conocimiento del tiempo muerto sólo es importante para garantizar la estabilidad del sistema cromatográfico.

$$I_{\text{FASE ESTACIONARIA}}^{\text{SUSTANCIA}} = 100 n \left(\frac{T_{r \text{ sustancia}} - T_{r \text{ npz}}}{T_{r \text{ np}(z+1)} - T_{r \text{ npz}}} \right) \quad (3)$$

Vigdergauz⁸ y otros han propuesto el uso del Índice de Retención Lineal, para el caso de separaciones cromatográficas con programas de temperatura que incluyen velocidades de calentamiento separadas por porciones isotérmicas. Este índice se obtiene por la interpolación de los tiempos de retención (t_r) sobre la base de los tiempos de retención, $t_{r \text{ npz}}$ y $t_{r \text{ np}(z+1)}$, de dos *n*-parafinas consecutivas (ecuación 4 y figura No 2).

$$I = 100 \left(\frac{t_{r \text{ sustancia}} - t_{r \text{ npz}}}{t_{r \text{ np}(z+1)} - t_{r \text{ npz}}} \right) + 100 z \quad (4)$$

Estos índices carecen de cualquier fundamento teórico^{38,39}, sin embargo, su uso ha sido ampliamente aceptado para el Análisis Detallado de Hidrocarburos por la simplicidad en su cálculo, quedando restringido su uso en mezclas tipificadas con anterioridad para los casos en donde puede realizarse una interpolación del índice sobre la base de los tiempos de retención de dos *n*-parafinas.

El tamaño de la muestra es un factor importante en la determinación de cualquier Índice de Retención. En la figura No. 3 se presentan tres condiciones cromatográficas isotérmicas. En la superior se observa un proceso "lineal - no ideal" caracterizado por un índice de retención **IA1** para un compuesto **A₁**, el pico gaussiano señala que los procesos de ensanchamiento son ocasionados por los procesos de difusión y las condiciones de no equilibrio. En las curvas inferiores se observan los procesos "no lineales - no ideales" donde la sobresaturación de la fase estacionaria produce picos cabeceados con índices de retención **IA2** y **IA3**. Por tal motivo, en una identificación realizada tomando como base cualquier Índice de Retención se debe verificar que la saturación de la columna no ha ocurrido. Como es conocido, el coeficiente de división de flujo en el inyector determina la cantidad de muestra que pasa a una columna capilar, sin embargo, para corregir una condición de sobresaturación pudiera ser práctico inyectar una menor cantidad o diluir la muestra con un disolvente apropiado antes de modificar el coeficiente de división de flujo en el inyector capilar.

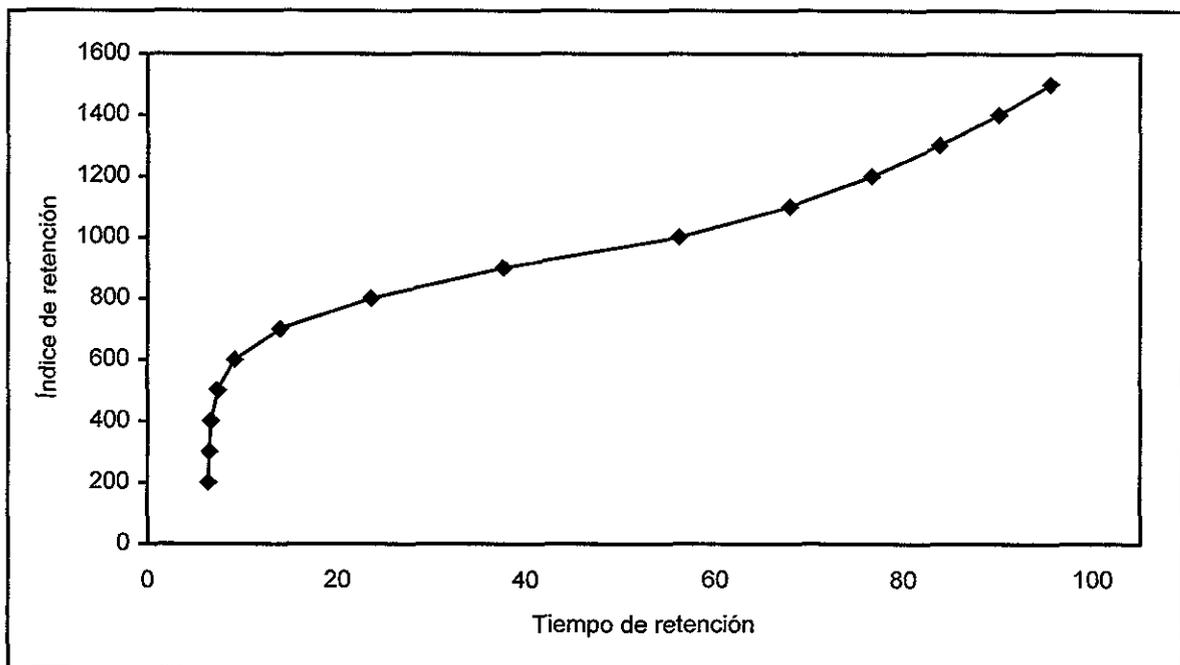
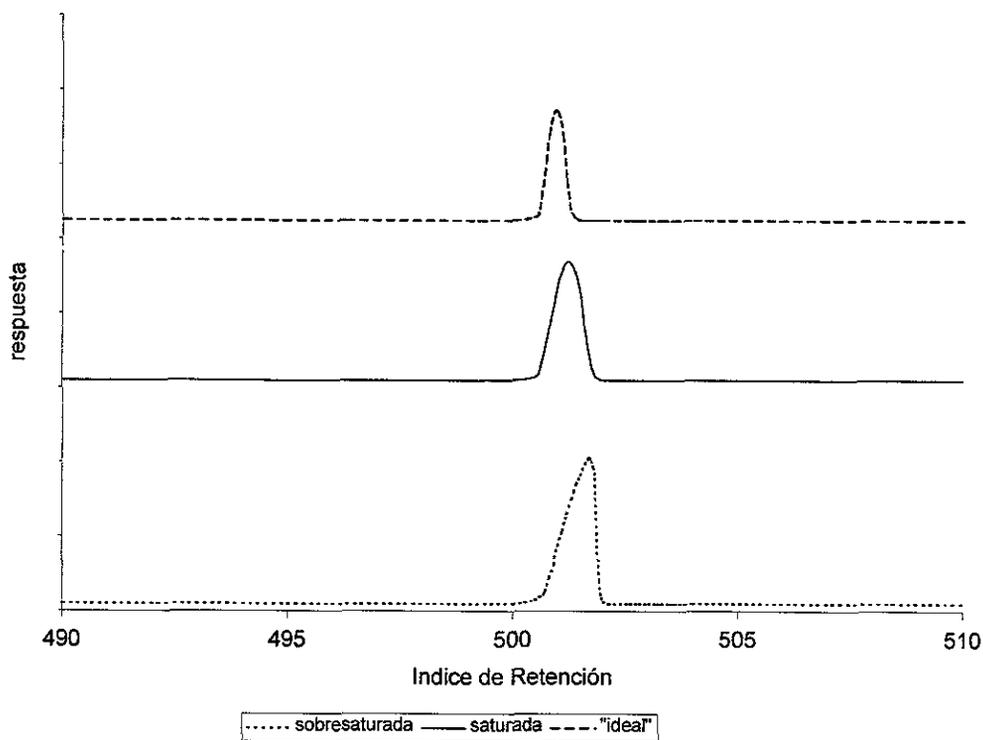


Figura No 2 Índice de Retención en función del tiempo de retención, temperatura programada.

Existen diferentes bases de datos con información sobre la retención presentada en

columnas de 100 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno, y película de 0.5 μm de dimetilpolisiloxano por los hidrocarburos típicos en las gasolinas ^{9,10,12,13} mientras que algunas están incluidas en paquetes comercializados para este fin otras son del dominio público. Sin embargo, debido a la gran cantidad de fabricantes de columnas capilares y a la inexistencia de criterios de calidad universales para éstas, lo más conveniente es crear diferentes bases de datos, para una de las condiciones cromatográficas óptimas para la separación de las componentes de interés en cada laboratorio.

Figura No. 3. Efecto de la cantidad de muestra en el análisis cuantitativo.



1.2 Métodos para el Análisis Detallado de Hidrocarburos.

1.2.1 Métodos Estandarizados.

1.2.1.1 Método ASTM D 5134-90¹¹.

Este método tiene como título Análisis Detallado de Naftas del Petróleo hasta el *n*-nonano por Cromatografía de Gases Capilar (Detailed Analysis of Petroleum Naphtas Through *n*-Nonane by Capillary Gas Chromatography). Este procedimiento estandarizado para el Análisis Detallado de Hidrocarburos se recomienda para

caracterizar naftas vírgenes, gasolinas de reformación, alquilados, y mezclas de hidrocarburos con un contenido de olefinas menor al 2% masa. El límite para cuantificación señalado es 0.05% masa. Los compuestos con Índice de Retención superior a 900 son reportados como el grupo C10+. Los documentos referidos para el muestreo son los estándares ASTM D3700 ¹¹ y D4057 ¹¹. El primer grupo de hidrocarburos, que sale de la columna durante la isotérmica inicial del programa de temperatura, se identifica por Índices de Kovats⁴ (ecuación 2) y el segundo grupo de hidrocarburos, eluido durante el calentamiento, se identifica por Índices de Retención Lineales⁸ (ecuación 4). Est método recomienda verificar la identificación con la ayuda de un cromatograma estándar, especialmente los reportes de identificación generados por sistemas de identificación automática.

La base de Índices de Retención se obtiene por compuestos de referencia o mezclas de referencia analizadas en sistemas acoplados “cromatografía de gases–espectrometría de masas” bajo las mismas condiciones usadas para el análisis de la muestra.

Aunque la influencia de la condición de sobresaturación de la columna en el cálculo de los Índices de Retención es declarada y se recomienda revisar el cromatograma para verificar la ausencia de picos cabeceados, los cromatogramas que ejemplifican la aplicación del método para muestras de alquilados, naftas y reformados muestran evidencia de saturación de la fase estacionaria.

La cuantificación es realizada por la técnica de normalización de área los factores de respuesta usados son 0.9 para benceno, 0.95 para tolueno y 1.0 para los demás hidrocarburos. El reporte de resultados se solicita con dos cifras significativas.

La mezcla de prueba y las especificaciones para asegurar el buen desempeño de este método se presentan en las tablas I, II y III.

Teniendo conciencia de que las pequeñas variaciones en la selectividad de la columna

afectan el orden de elución de los hidrocarburos separados se establecieron especificaciones muy estrictas para la columna capilar, para lo cual se recomienda una columna con Marca Registrada. Para lograr tiempos de retención reproducibles en pruebas interlaboratorio, se recomienda controlar el flujo del helio, ajustando el tiempo de retención del metano a 35 °C en 3.6 minutos, y el del tolueno en 29.6 minutos, ± 0.2 , lo que implica una velocidad de 23.1 cm/s.

Tabla I. Mezcla para la Evaluación de la Columna¹¹

Hidrocarburo	Composición (% masa)
n-heptano	1
Tolueno	0.5
2,3,3-trimetilpentano	1
2-metilheptano	1
4-metilheptano	1
n-octano	1

Tabla II. Especificaciones para el Sistema Cromatográfico¹¹

Sección	Variable	Especificación
Horno	Control de temperatura	Desde 35 hasta 200 °C, ! 0.5 °C para 35 °C en 15 minutos
		Velocidad de calentamiento de 1 °C/min.
Inyector	Razón de flujo	Suficiente para lograr comportamiento lineal*
	Control de presión	Flujo de fase móvil reproducible
	Introducción de muestra	Manual o automatizada, 0.2 a 1.0 μ L
Detector	Control de temperatura	Desde 100 hasta 300 °C
	Sensibilidad	Mayor a 0.015 C/g
	Detección mínima	5×10^{-12} g de carbón/s
	Linealidad	Mayor a 1×10^7

* Ver tabla XVII

Se recomienda obtener un cromatograma con picos gaussianos y se sugiere el uso de una mezcla cuantitativa de hidrocarburos, entre 10 y 20% masa, para localizar las

condiciones del inyector que garanticen el comportamiento lineal del mismo (error relativo $\leq 3\%$ masa) con índice de retención superior a 600.

Tabla III. Especificaciones para la Columna Cromatográfica¹¹

Variable	Especificación
Longitud	50 m
Diámetro interno	0.21 mm
Fase estacionaria	Dimetilpolisiloxano
Espesor de película ($\beta = 210$)	0.5 μ m
Polaridad relativa	0.4 ! 0.4
No. de platos (k' n-octano a 35 °C)	225,000
Resolución entre 2-metilheptano y 4-metilheptano	1.35

1.2.1.2 Método CAN/CGSB 3.0 NO. 14.3-94¹².

El método Identificación de los Hidrocarburos en gasolina para Automóvil usando Cromatografía de Gases (Identification of Hydrocarbon Components in Automotive Gasoline Using Gas Chromatography) esta actualmente en revisión. La primera versión que fue desarrollada " utilizando una columna capilar de 100 metros de longitud, 0.25 mm de diámetro interno con una película de 0.5 μ m de dimetilpolisiloxano, y muestras de gasolinas oxigenadas canadienses. Permite la identificación de parafinas (alcanos lineales y ramificados), olefinas, naftenos, aromáticos, y "desconocidos. El límite de detección señalado para cada componente individual y los grupos de hidrocarburos no separados es mayor o igual que 0.01% masa.

El documento referido para el muestreo es el ASTM D 4057¹¹. Dos prácticas estandarizadas por la ASTM para el análisis cualitativo son mencionadas: D 4307¹¹ Y D 4626¹¹.

Los hidrocarburos son identificados utilizando tiempos de retención. Este método recomienda el uso de programas comerciales que utilizan como referencia las

parafinas lineales y varios aromáticos para ajustar los tiempos de retención de los picos que no son referencias. De hecho, se señala el uso de un programa de identificación automática diseñado por la compañía AC Controls³⁶ durante las pruebas interlaboratorio realizadas para verificar el método antes de su publicación. También aquí se recomienda revisar el análisis cualitativo obtenido con ayuda del sistema de identificación automática con la ayuda de un cromatograma estándar para evitar que la desviación en los tiempos de retención, causada por las variaciones en la temperatura, en el flujo de la fase móvil, y la sobresaturación de la fase estacionaria, produzcan cambios en los Índices de Retención. Como el método está diseñado para el análisis de gasolinas para automóviles, se proporciona información sobre la retención presentada por ocho compuestos mayoritarios en estas gasolinas. Adicionalmente, se mencionan los 40 compuestos que usualmente contribuyen con el 79% masa.

La cuantificación es realizada por la técnica de normalización de área por factores de respuesta. Los factores de respuesta utilizados son los valores teóricos propuestos por Sevik¹⁴ calculados a partir del número de átomos de carbono (Cn) y de hidrógeno (Hn) en la molécula, las masas atómicas de estos elementos, (Caw) y (Haw) respectivamente, y un factor de corrección, 0.7487 cuando se considera al metano como referencia en la normalización (ecuación 5). Para todos los compuestos desconocidos se utiliza un factor de respuesta de 0.892.

$$FR_i = \frac{[Caw \times Cn] + [Haw \times Hn] \times 0.7487}{Caw} \quad (5)$$

También este método recomienda la comparación visual con un cromatograma estándar. Para construir la base de datos ordenada conforme a los tiempos de retención se recomienda el uso de mezclas de referencia analizadas por un grupo independiente.

Se señala que la identificación y la cuantificación más difícil es la que involucra los picos del tolueno y del 2,3,3-trimetilpentano, principalmente, cuando la relación entre ellos es mayor que 5:1. La presencia del 2,3,3-trimetilpentano se hace evidente cuando la gasolina contiene 2,2,4-trimetilpentano y 2,3,4-trimetilpentano. El trabajo con 365 muestras les permitió verificar que éste es el par con menor resolución.

Se requiere que el reporte de la composición de cada componente se realice con dos cifras significativas, mientras que para reportar los grupos de familia en una familia se utilice una cifra y, para la evaluación de la columna, se recomienda usar una mezcla de benceno, 1-metil-1-ciclopenteno, *m*-xileno y *p*-xileno.

Las especificaciones solicitadas para garantizar el buen desempeño del método se presentan en las tablas IV y V. Cabe resaltar que en este método no se dan recomendaciones para encontrar las condiciones de inyección que producen un comportamiento lineal del inyector.

Tabla IV . Especificaciones para la Columna Cromatográfica¹²

Variable	Especificación
Longitud	100 m
Diámetro interno	0.25 mm
Fase estacionaria	Dimetilpolisiloxano
Espesor de película ($\beta = 250$)	0.5 μm
Resolución entre Benceno y 1-metil-1ciclopenteno	Casi 100%
Resolución entre <i>m</i> -xileno y <i>p</i> -xileno	Mayor que 86%

Para lograr tiempos de retención reproducibles se recomienda ajustar el flujo de la fase móvil, helio, midiendo primero el tiempo de retención del metano a 0 °C, 6.51 minutos; es decir, especifican una velocidad de 25.6 cm/s. Finalmente, como pretenden evaluar la relación de división del flujo en el inyector con un 90% de exactitud, no utilizan el factor de compresibilidad, *j*.

Tabla V. Especificaciones para el Sistema Cromatográfico¹²

Sección	Variable	Especificación
Horno	Control de temperatura	0 °C hasta 200 °C
Inyector	Razón de flujo	Suficiente para lograr comportamiento lineal
	Control de presión	Flujo de fase móvil reproducible
	Introducción de muestra	Manual o automatizada, 0.2 a 0.5 µl
Detector	Diseño	ASTM E 355 ¹¹

1.2.2 Métodos no Oficiales

1.2.2.1 Determinación de los Componentes Individuales y los Grupos de Componentes en Gasolina por Cromatografía de Gases con Columnas de Tubo Abierto de Alta Eficiencia, Análisis Detallado de Hidrocarburos.

Este método resulta de la experiencia acumulada por Neil G. Johansen¹⁰ desde 1982 en este tema. Permite la identificación de parafinas (alcanos lineales), isoparafinas (alcanos ramificados), olefinas, naftenos, aromáticos, oxigenados y "desconocidos" para la caracterización de gasolinas de proceso, mezclas de estas gasolinas y gasolinas oxigenadas, que tengan un punto de ebullición de hasta 250 °C. El intervalo de cuantificación propuesto es de 0.001 a 100% masa.

Para este método se utiliza una columna capilar de 100 metros de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y una película de 0.5 µm de dimetilpolisiloxano, así como una precolumna con longitud variable entre 1 y 4 metros con una película de metil(5%) fenilpolisiloxano de 5 µm de espesor para afinar la selectividad de la primera columna, conforme a las especificaciones recomendadas en el método.

El autor señala para el muestreo los métodos ASTM D4057 ¹¹ y ASTM D3700 ¹¹. También señala dos prácticas estandarizadas por la ASTM para el análisis cualitativo, D4307 ¹¹ y D4626 ¹¹. En cuanto a métodos similares se mencionan el ASTM D 5134 ¹¹. Adicionalmente, se señalan las publicaciones que este investigador ha realizado con anterioridad sobre el tema ⁹.

Los hidrocarburos son identificados utilizando tiempos de retención y comparación visual con un cromatograma estándar. La base de tiempos de retención se obtiene por compuestos de referencia o muestras analizadas bajo las mismas condiciones. Dentro del capítulo con las recomendaciones para optimizar las condiciones de operación menciona algunas opciones para expresar los Índices de Retención y declara su preferencia por la ecuación de Kovats⁴ (ecuación 5) aun para una separación cromatográfica con programación de temperatura.

La cuantificación es realizada por la técnica de normalización de área utilizando los factores de respuesta teóricos calculados con la ecuación (5). El reporte de resultados se solicita con tres cifras significativas.

La mezcla para la evaluación de la columna contiene 26 hidrocarburos, 2 alcoholes y un éter como lo indica la tabla VI.

En las tablas VII y VIII se incluyen las especificaciones mínimas solicitadas para el sistema cromatográfico. Para controlar los tiempos de retención Johansen propone evaluar el flujo del helio tanto a 35 como a 5 °C, recomienda un tiempo de retención del metano de 7.00 ± 0.02 y 6.53 minutos, respectivamente. Adicionalmente señala que usualmente la presión al inicio de la columna para lograr el flujo solicitado es de 40 psi pero que en ocasiones algunas columnas requieren 48 psi. Sus recomendaciones sugieren velocidades de 23.8 y 25.52 cm/s. Para encontrar las condiciones de inyección que producen un comportamiento lineal del inyector se recomienda la misma mezcla cuantitativa utilizada para verificar el buen desempeño de la columna cromatográfica. Al igual que el método ASTM D 5134¹¹ para el análisis cuantitativo toma como referencia un error relativo igual o inferior a 3% masa.

Tabla VI. Mezcla para la Evaluación de la Columna¹⁰

Compuesto	Composición (% masa)
Etanol	8.00
n-pentano	2.00
tert-butanol	0.50
2-metil-2-buteno	2.50
2,3-dimetilbutano	0.50
t-butil metil éter	10.00
n-hexano	2.00
1-metilciclopenteno	0.50
Benceno	1.00
Ciclohexano	28.90
3-etilheptano	0.20
1,2-trans-dimetilciclopentano	0.50
n-heptano	2.00
Tolueno	7.00
2,3,3-trimetilpentano	0.50
n-octano	2.00
Etilbenceno	25.00
p-xileno	1.00
2,3-dimetilheptano	0.20
n-nonano	2.00
5-metilnonano	0.20
1-metil-2-etilbenceno	0.50
n-decano	1.00
n-undecano	0.50
1,2,3,5-tetrametilbenceno	0.25
Naftaleno	0.50
n-dodecano	0.25
1-metilnaftaleno	0.25
n-tridecano	0.25

En este método también se señala la influencia de la condición de comportamiento lineal del inyector en el proceso de identificación y, por tal motivo, se recomienda inspeccionar el cromatograma para verificar la ausencia de picos "cabeceados". Adicionalmente, se mencionan los factores que influyen en la condición de sobresaturación de la fase estacionaria: relación de fases, temperatura de la columna y presión de vapor del compuesto.

Tabla VII. Especificaciones para el Sistema Cromatográfico¹⁰

Sección	Variable	Especificación
Horno	Control de temperatura	Desde 5 hasta 200 °C
		Velocidad de calentamiento de 0.1 °C/min.
Inyector	Razón de flujo	Suficiente para lograr comportamiento lineal
	Control de presión	Flujo de helio reproducible
	Introducción de muestra	Manual o automatizada, 0.2 a 0.5 µl
Detector	Control de temperatura	Desde 100 hasta 300 °C
	Sensibilidad	Mayor que 0.015 C/g
	Detección mínima	5×10^{-12} g de carbón/s
	Linealidad	Mayor que 1×10^{-7}

Tabla VIII. Especificaciones para la Columna Cromatográfica¹⁰

Variable	Especificación
Longitud	100 m
Diámetro interno	0.25 mm
Fase estacionaria	Dimetilpolisiloxano
Espesor de película ($\beta = 250$)	0.5 µm
k' (35 °C) n-pentano	entre 0.45 y 0.50
No. de platos (k' n-pentano a 35 °C)	entre 400,000 y 500,000
Resolución entre t-butanol y 2-metil-2-buteno	Entre 3.25 y 5.25

Capítulo 2. Propuesta Experimental y Resultados.

2.1 Bases de Datos Preliminares para la Identificación de Hidrocarburos.

La necesidad inmediata fue producir un cromatograma de referencia para tener una idea del orden de elución de los diferentes hidrocarburos presentes en una gasolina patrón, en condiciones de trabajo iniciales. Para conseguir un tiempo de análisis corto y disminuir los gastos de operación se decidió emplear hidrógeno como gas portador. Los Índices de Retención Lineales⁸ de los hidrocarburos fueron utilizados para describir el patrón típico de elución de los hidrocarburos en las diferentes gasolinas. Para el análisis cuantitativo era necesario conocer los factores de respuesta del detector empleado, además, por tratarse de una técnica de cromatografía capilar también era necesario garantizar que no existía discriminación en el inyector. Sin embargo, para construir las bases de datos preliminares decidimos usar el mismo factor de respuesta para todos los hidrocarburos. Así, los objetivos necesarios para conseguir la optimización de las condiciones del inyector y la optimización del proceso cromatográfico se desarrollaron después de completar la base preliminar de Índices de Retención Lineales.

Las mezclas de hidrocarburos empleadas para construir las bases preliminares se detallan brevemente en la Tabla X, éstas fueron fabricadas y certificadas por la compañía Air Liquid³⁰.

Se decidió usar columnas comercializadas para el Análisis Detallado de Hidrocarburos por dos fabricantes diferentes, Tabla IX, con el mismo programa de temperatura, Tabla XII. Ambas columnas ofrecían alrededor de 400,000 platos teóricos y una capacidad para 50 ng por componente antes de sobresaturar la fase estacionaria. Air Liquid³⁰ incluye como ejemplo de la separación de los hidrocarburos en su mezcla patrón con un cromatograma obtenido con una columna de las dimensiones señaladas en la Tabla IX pero con SPB-1 como fase estacionaria. Con la finalidad de obtener un orden de elución similar al conseguidos por Air Liquid³⁰, se decidió usar la columna Petrocol DH, que actualmente comercializa la compañía

Supelco³¹, ya que esta compañía declara que en la fabricación de las columnas Petrocol utiliza el dimetilpolisiloxano con marca registrada SPB-1. Adicionalmente, se decidió adquirir la columna *CP-Sil PONA CB*, comercializada por la compañía Chrompack³², para evaluar el cambio en los parámetros de retención provocados por las diferencias en las técnicas de fabricación y especificaciones de dos proveedores.

Tabla IX. Columnas Capilares

Fase	Dimensiones	Película	No. de Serie
Petrocol DH	100 m x 0.25 mm	0.5 μ m	100053 -04
CP - Sil PONA CB	100 m x 0.25 mm	0.5 μ m	655049

Tabla X. Mezclas Certificada de Hidrocarburos³⁰

Mezcla	Lote	Fecha de fabricación	Componentes en la mezcla	Intervalo de composición n % masa	Átomos de carbono en las moléculas
Parafinas	9211	2/ 08/ 97	11	8 a 9	de 5 a 15
Isoparafinas	9211	2/ 08/ 97	37	0.7 a 5	de 5 a 10
Aromáticos	9511	2/ 08/ 97	38	0.2 a 7	de 6 a 12
Naftenos	9604	2/ 08/ 97	30	0.5 a 6	de 5 a 12
Olefinas	9502	2/ 08/ 97	25	0.4 a 10	de 4 a 10
P.I.A.N.O.	7466B267	2/ 08/ 97	141	0.1 a 2	de 4 a 15

El sistema cromatográfico usado para este primer experimento se describe en las Tablas XI. Debido a que se usó hidrógeno como fase móvil, fue necesario modificar el programa de temperatura y presión a la cabeza de la columna empleados por el fabricante de la gasolina patrón, quien usó helio como fase móvil. Para esto se utilizaron las ecuaciones de Snyder y Blumberg¹⁵ quienes sugieren realizar la modificación de las condiciones de la fase móvil usando como referencia la presión a la cabeza la columna cromatográfica. En su cromatograma de prueba Supelco³¹ utilizó 42 psi para obtener la una velocidad lineal del helio de 20 cm/s, por tanto, las

condiciones para las separaciones preliminares quedaron como se indica en la Tabla XII.

Las interrogantes por responder eran: sí el diámetro interno nominal de las dos columnas era idéntico al valor real, sí 20 cm/s de helio representaban una velocidad óptima, mínima altura del plato teórico, sí el orden de elución conseguido por nosotros sería idéntico al conseguido por Air Liquid, y sí los Índices de Retención Lineales obtenidos en ambas columnas eran idénticos.

Tabla XI. Cromatógrafo Varian Star 3400, Serie CX

Sección	Modelo	Características
Inyector	Capilar Varian 107 Split/Splitless	La neumática del inyector con control mecánico de presión en un intervalo de 0 a 60 psi. Inserto con vidrio sinterizado.
Detector	Ionización en Llama	La constante de tiempo: 72 μ s, recomendada para picos con anchura a la mitad del pico de 2s. Quemador de 0.02 pulgadas de diámetro interno. Para su buen funcionamiento requiere: Aire a 300 +/- 15 mL/min. Hidrógeno a 30 +/- 1 mL/min. Mezcla (auxiliar + fase móvil) a 30 +/- 1 mL/min.
Control del cromatógrafo, adquisición y manejo de los datos:	Star Versión 4.5	

Dos bases de datos preliminares se obtuvieron al separar cinco veces la muestra P.I.A.N.O. en cada columna. Como resultado se construyeron las Tablas XIII y XIV éstas contienen las propiedades necesarias para la identificación y el análisis cuantitativo de los hidrocarburos en una gasolina. Los compuestos marcados con (G) son aquellos que fueron identificados como componentes mayoritarios en las

gasolinas terminadas canadienses¹². Suponemos que Air Liquid³⁰ utiliza las letras entre paréntesis (L) y (D) para diferenciar algunos compuestos quirales presentes en sus mezclas certificadas. Lo anterior resultó extraño por que el dimetilpolisiloxano no es una fase estereoselectiva. Las tablas XII Y XIV no son idénticas porque cuando se usó la columna Petrocol DH se cargó la jeringa con un poco de butano, antes de tomar una alícuota de la gasolina patrón, mientras que cuando se usó la columna CP-Sil PONA se cargó con gas de encendedor para calcular los índices de retención lineales de los cuatro compuestos que eluyen antes del *n*-pentano.

Tabla XII. Condiciones Cromatográficas para la Construcción de las Bases de Datos Preliminares

Sección	Parámetro	Magnitud
Inyector	Temperatura	250 °C
	Presión al Inicio de Columna	25 psi (H ₂)
	Razón de flujo	200:1
Columna	Temperatura	Inicio: 35 °C por 11 min. Calentamiento A: 1.3 °C/min, hasta 60 °C Isotherma A : 60°C por 14.8 min. Calentamiento B: 2.7 °C/min hasta 210°C Isotherma B: 210°C por 1min
	Velocidad Inicial de la Fase Móvil	Petrocol DH: 25 cm/s CP-Sil PONA: 33 cm/s
Detector	Temperatura	300 °C
	Flujos de Gases	Tabla XI

Tabla XIII. Base de Datos Preliminar para la Columna Petrocol DH (parte 1)

No.	Indice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
1	444.339	1.255	3-metil-1-buteno	O5	0.980	70.130	68.110	0.633
2	464.624	0.786	Isopentano	I5	1.008	72.150	82.100	0.625
3	483.078	0.390	1-penteno	O5	0.980	70.130	85.940	0.646
4	492.722	0.140	2-metil-1-buteno	O5	0.980	70.130	88.090	0.656
5	500.000	0.000	n-pentano (G)	P5	1.008	72.150	96.920	0.631
6	502.903	0.013	2-metil-1,3-butadieno	O5	0.952	70.130	93.200	0.655
7	504.515	0.016	trans-2-penteno (G)	O5	0.980	70.130	97.440	0.653
8	509.823	0.029	cis-2-penteno (G)	O5	0.980	70.130	98.500	0.661
9	545.103	0.082	4-metilpenteno-1	O6	0.980	84.160	128.960	0.669
10	553.507	0.096	Ciclopentano (G)	N5	0.980	70.130	120.670	0.751
11	554.995	0.100	2,3-dimetilbutano	I6	1.003	86.180	136.360	0.666
12	559.394	0.072	2-metilpentano (G)	I6	1.003	86.180	140.470	0.658
13	576.574	0.064	3-metilpentano (G)	I6	1.003	86.180	145.890	0.669
14	583.981	0.061	1-hexeno	O6	1.015	84.160	146.270	0.678
15	600.000	0.000	n-hexano (G)	P6	1.003	86.180	155.720	0.664
16	603.297	0.059	trans-2-hexeno	O6	0.980	84.160	154.190	0.683
17	605.036	0.055	2-metilpenteno-2	O6	0.980	84.160	153.150	0.691
18	610.474	0.074	cis-2-hexeno	O6	0.980	84.160	155.990	0.692
19	619.030	0.097	2,2-dimetilpentano	I7	1.000	100.750	174.540	0.678
20	621.099	0.104	Metilciclopentano (G)	N6	0.980	84.160	161.250	0.754
21	624.371	0.091	2,4-dimetilpentano (G)	I7	1.000	100.750	176.890	0.677
22	629.146	0.108	2,2,3-trimetilbutano	I7	1.000	100.750	177.580	0.695
23	642.496	0.073	Benceno (G)	A6	0.909	78.110	176.170	0.884
24	648.095	0.165	3,3-dimetilpentano	I7	1.000	100.750	186.910	0.698
25	651.856	0.137	Ciclohexano (G)	N6	0.980	84.160	177.290	0.783
26	661.436	0.163	2-metilhexano (G)	I7	1.000	100.750	194.090	0.683
27	663.203	0.179	2,3-dimetilpentano	I7	1.000	100.750	196.360	0.700
28	666.161	0.179	1,1-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	190.120	0.759
29	670.962	0.196	3-metilhexano (G)	I7	1.000	100.750	197.320	0.692
30	678.019	0.226	cis-1,3-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	195.390	0.750
31	681.229	0.195	trans-1,3-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	197.100	0.754
32	682.665	0.205	3-etilpentano	I7	1.000	100.750	200.250	0.703
33	684.383	0.201	trans-1,2-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	197.360	0.756
34	685.803	0.078	1-hepteno	O7	0.980	98.190	200.550	0.702
35	697.354	0.156	trans-3-hepteno	O7	0.980	98.190	204.210	0.703
36	700.000	0.000	n-heptano (G)	P7	1.000	100.750	209.170	0.688
37	700.842	0.033	cis-3-hepteno	O7	0.980	98.190	204.350	0.707
38	703.852	0.098	trans-2-hepteno	O7	0.980	98.190	208.310	0.706
39	710.785	0.079	cis-2-hepteno	O7	0.980	98.190	209.140	0.712
40	716.597	0.107	Metilciclohexano (G)	N7	0.980	98.180	204.820	0.774
41	718.972	0.155	2,2-dimetilhexano	I8	0.997	114.220	224.310	0.700

* MM = masa molecular

Tabla XIII. Base de Datos Preliminar para la Columna Petrocol DH (parte 2)

No.	Índice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
42	726.975	0.140	Etilciclopentano	N7	0.980	98.180	218.240	0.771
43	728.227	0.111	2,5-dimetilhexano	I8	0.997	114.220	228.390	0.698
44	729.099	0.137	2,2,3-trimetilpentano	I8	0.997	114.220	229.710	0.720
45	730.140	0.385	2,4-dimetilhexano (G)	I8	0.997	114.220	228.970	0.705
46	734.972	0.166	ctc-1,2,4-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	228.720	0.752
47	741.727	0.170	ctc-1,2,3-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	230.400	0.758
48	747.759	0.085	Tolueno (G)	A7	0.950	92.130	231.120	0.872
49	754.942	0.176	2,3-dimetilhexano (G)	I8	0.997	114.220	240.090	0.717
50	761.167	0.117	2-metilheptano	I8	0.997	114.220	243.160	0.702
51	762.674	0.128	4-metilheptano	I8	0.997	114.220	243.880	0.709
52	769.072	0.075	3-metilheptano (G)	I8	0.997	114.220	244.400	0.710
53	770.174	0.099	3-etilhexano	I8	0.997	114.220	245.360	0.718
54	771.321	0.120	cct-1,2,4-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	242.120	0.768
55	772.516	0.111	trans-1,4-dimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	246.930	0.767
56	785.662	0.076	1-octeno	O8	0.980	112.220	250.290	0.719
57	788.938	0.184	1-etil-1-metilciclopentano	N8	0.980	112.210	250.740	0.785
58	792.199	0.246	trans-1,2-dimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	254.150	0.780
59	799.458	0.322	ccc-1,2,3-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	253.400	0.784
60	800.000	0.000	n-octano	P8	0.997	114.220	258.200	0.707
61	803.267	0.162	trans-2-octeno	O8	0.980	112.220	257.000	0.724
62	807.236	0.183	Isopropilciclopentano	N8	0.980	112.210	259.520	0.781
63	811.183	0.209	cis-2-octeno	O8	0.980	112.220	258.100	0.729
64	823.919	0.311	cis-1,2-dimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	265.510	0.801
65	829.324	0.288	n-propilciclopentano (coelución)	N9	0.980	126.230	281.140	0.774
65	829.324	0.288	ccc-1,3,5-trimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	267.710	0.781
66	838.758	0.393	1,1,4-trimetilciclohexano (coelución)	N9	0.980	126.230	275.000	0.776
66	838.758	0.393	3,5-dimetilheptano (D)	I9	0.996	128.250	276.800	0.727
66	838.758	0.393	2,5-dimetilheptano	I9	0.996	128.250	276.800	0.721
67	840.779	0.340	3,5-dimetilheptano (coelución)	I9	0.996	128.250	278.620	0.730
67	840.779	0.340	3,5-dimetilheptano (L)	I9	0.996	128.250	276.800	0.727
68	850.105	0.204	Etilbenceno (G)	A8	0.927	106.160	277.140	0.872
69	853.147	0.272	ctt-1,2,4-trimetilciclohexano	N9	0.980	126.230	286.230	0.798
70	859.222	0.251	m-xileno (G)	A8	0.927	106.160	282.380	0.869
71	860.427	0.177	p-xileno (G)	A8	0.927	106.160	281.030	0.866
72	861.489	0.280	2,3-dimetilheptano	I9	0.996	128.250	284.900	0.730
73	863.367	0.269	3,4-dimetilheptano (D)	I9	0.996	128.250	285.100	0.736
74	864.182	0.262	3,4-dimetilheptano (L)	I9	0.996	128.250	285.100	0.736
75	870.374	0.177	2-metiloctano	I9	0.996	128.250	289.870	0.718
76	875.274	0.203	ctc-1,2,4-trimetilciclohexano	N9	0.980	126.230	298.000	0.792
77	876.526	0.097	3-metiloctano	I9	0.996	128.250	290.300	0.725
78	878.058	0.205	3,3-dietilpentano	I9	0.964	128.250	296.910	0.758

* MM = masa molecular

Tabla XIII. Base de Datos Preliminar para la Columna Petrocol DH (parte 3)

No.	Índice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
79	880.284	0.135	o-xileno (G)	A8	0.927	106.160	291.950	0.885
80	880.969	0.159	1,1,2-trimetilciclohexano	N9	0.980	126.230	294.800	0.803
81	890.625	0.050	1-noneno	O9	0.980	126.240	296.400	0.733
82	892.275	0.151	Isobutilciclopentano	N9	0.980	126.230	298.400	0.785
83	896.198	0.146	trans-3-noneno	O9	0.980	126.240	297.860	0.729
84	897.427	0.113	cis-3-noneno	O9	0.980	126.240	297.860	0.729
85	900.000	0.000	n-nonano	P9	0.996	128.250	303.440	0.722
86	903.320	0.187	trans-2-noneno	O9	0.980	126.240	299.300	0.738
87	911.319	0.206	Isopropilbenceno (cumeno)	A9	0.933	120.190	306.310	0.867
88	912.600	0.190	cis-2-noneno	O9	0.980	126.240	299.300	0.738
89	917.832	0.144	Isopropilciclohexano	N9	0.980	126.230	310.230	0.806
90	921.731	0.224	2,2-dimetiloctano	I10	0.994	142.280	314.400	0.729
91	934.277	0.218	n-butilciclopentano	N9	0.980	126.230	313.810	0.789
92	940.482	0.135	3,3-dimetiloctano	I10	0.994	142.280	322.200	0.743
93	943.741	0.132	n-propilbenceno	A9	0.933	120.190	318.590	0.867
94	951.482	0.222	1-metil-3-etilbenceno (G)	A9	0.933	120.190	322.340	0.869
95	953.504	0.189	1-metil-4-etilbenceno (G)	A9	0.933	120.190	323.570	0.866
96	959.494	0.201	2,3-dimetiloctano (coelución)	I10	0.994	142.280	327.760	0.742
96	959.494	0.201	1,3,5-trimetilbenceno (G)	A9	0.933	120.190	328.480	0.870
97	968.239	0.199	1-metil-2-etilbenceno	A9	0.933	120.190	329.270	0.885
98	969.053	0.182	2-metilnonano	I10	0.994	142.280	332.600	0.731
99	972.126	0.169	3-etiloctano	I10	0.980	142.280	334.000	0.744
100	975.164	0.053	3-metilnonano	I10	0.994	142.280	334.400	0.738
101	981.912	0.073	tert-butilbenceno (coelución)	A10	0.938	134.120	336.400	0.871
101	981.912	0.073	1,2,4-trimetilbenceno	A9	0.933	120.190	336.820	0.880
102	986.521	0.120	Isobutilciclohexano	N10	0.980	140.260	340.320	0.799
103	990.128	0.028	1-deceno	O10	0.980	140.250	339.080	0.745
104	996.115	0.070	t-1-metil-2-propilciclohexano (coelución)	N10	0.980	140.260	350.000	0.815
104	996.115	0.070	Isobutilbenceno	A10	0.938	134.120	342.960	0.858
105	998.358	0.152	sec-butilbenceno	A10	0.938	134.120	343.940	0.867
106	1000.000	0.000	n-decano	P10	0.994	142.280	345.420	0.734
107	1009.474	0.271	1-metil-3-isopropilbenceno	A10	0.938	134.120	348.400	0.866
108	1013.114	0.246	1-metil-4-isopropilbenceno	A10	0.938	134.120	350.780	0.862
109	1027.209	0.295	1-metil-2-isopropilbenceno	A10	0.938	134.120	352.670	0.881
110	1041.279	0.275	1-metil-3-n-propilbenceno	A10	0.938	134.120	359.620	0.865
111	1045.368	0.228	1-metil-4-n-propilbenceno	A10	0.938	134.120	362.160	0.863
112	1046.367	0.201	n-butilbenceno	A10	0.938	134.120	361.890	0.865
113	1048.254	0.189	1,3-dimetil-5-etilbenceno	A10	0.938	134.120	362.760	0.881
114	1050.715	0.249	1,2-dietilbenceno	A10	0.938	134.120	362.160	0.884
115	1057.017	0.245	1-metil-2-n-propilbenceno	A10	0.938	134.120	364.950	0.878

* MM = masa molecular

Tabla XIII. Base de Datos Preliminar para la Columna Petrocol DH (parte 4)

No.	Indice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
116	1067.033	0.259	1,4-dimetil-2-etilbenceno	A10	0.938	134.120	368.290	0.882
117	1074.592	0.240	1,2-dimetil-4-etilbenceno	A10	0.938	134.120	373.060	0.879
118	1080.505	0.300	1,3-dimetil-2-etilbenceno	A10	0.938	134.120	374.020	0.895
119	1093.635	0.264	1,2-dimetil-3-etilbenceno	A10	0.938	134.120	381.040	0.897
120	1100.000	0.000	n-undecano	P11	0.993	156.300	384.620	0.744
121	1105.826	0.428	1,2,4,5-tetrametilbenceno	A10	0.938	134.120	386.240	0.892
122	1108.326	0.380	2-metilbutilbenceno	A11	0.941	148.240	386.000	0.865
123	1124.080	0.394	tert-1-butil-2-metilbenceno	A11	0.941	148.240	390.000	0.865
124	1148.686	0.208	n-pentilbenceno	A11	0.941	148.240	401.720	0.863
125	1152.212	0.300	t-1-metil-2-(4metilpentil)ciclopentano	N12	0.980	168.330	400.000	0.820
126	1168.374	0.272	ter-1-butil-3,5-dimetilbenceno	A12	0.945	162.260	400.000	0.867
127	1173.541	0.308	t-1-butil-4-etilbenceno	A12	0.945	162.260	403.000	0.861
128	1200.000	0.000	n-dodecano	P12	0.992	170.340	421.300	0.749
129	1211.082	0.217	1,3,5-trietilbenceno	A12	0.945	162.260	420.800	0.879
130	1231.015	0.417	1,2,4-trietilbenceno	A12	0.945	162.260	423.860	0.879
131	1253.115	0.219	n-hexilbenceno	A12	0.945	162.260	439.000	0.862
132	1300.000	0.000	n-tridecano	P13	0.991	184.370	455.720	0.756
133	1400.000	0.000	n-tetradecano	P14	0.990	198.400	488.660	0.763
134	1500.000	0.000	n-pentadecano	P15	0.989	212.420	514.710	0.769

* MM = masa molecular

Tabla XIV. Base de Datos Preliminar para la Columna CP-Sil PONA (parte1)

No.	Indice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
1	300.000	0.000	Propano	P3	1.027	44.100	-42.040	0.505
2	353.796	0.091	Isobutano	I4	1.015	58.120	-11.720	.906
3	400.000	0.000	Butano	P4	1.015	58.120	-0.500	0.578
4	444.704	0.045	3-metil-1-buteno	O5	0.980	70.130	68.110	0.633
5	464.759	0.152	Isopentano	I5	1.008	72.150	82.100	0.625
6	483.207	0.042	1-penteno	O5	0.980	70.130	85.940	0.646
7	492.779	0.026	2-metil-1-buteno	O5	0.980	70.130	88.090	0.656
8	500.000	0.000	n-pentano (G)	P5	1.008	72.150	96.920	0.631
9	502.861	0.015	2-metil-1,3-butadieno	O5	0.952	70.130	93.200	0.655
10	504.440	0.010	trans-2-penteno (G)	O5	0.980	70.130	97.440	0.653
11	509.633	0.012	cis-2-penteno (G)	O5	0.980	70.130	98.500	0.661
12	544.284	0.014	4-metilpenteno-1	O6	0.980	84.160	128.960	0.669
13	552.594	0.019	Ciclopentano (G)	N5	0.980	70.130	120.670	0.751
14	554.083	0.025	2,3-dimetilbutano	I6	1.003	86.180	136.360	0.666
15	558.499	0.024	2-metilpentano (G)	I6	1.003	86.180	140.470	0.658
16	575.956	0.048	3-metilpentano (G)	I6	1.003	86.180	145.890	0.669
17	583.559	0.060	1-hexeno	O6	1.015	84.160	146.270	0.678
18	600.000	0.000	n-hexano (G)	P6	1.003	86.180	155.720	0.664
19	603.275	0.010	trans-2-hexeno	O6	0.980	84.160	154.190	0.683
20	604.963	0.008	2-metilpenteno-2	O6	0.980	84.160	153.150	0.691
21	610.293	0.016	cis-2-hexeno	O6	0.980	84.160	155.990	0.692
22	618.720	0.035	2,2-dimetilpentano	I7	1.000	100.750	174.540	0.678
23	620.707	0.033	Metilciclopentano (G)	N6	0.980	84.160	161.250	0.754
24	623.999	0.023	2,4-dimetilpentano (G)	I7	1.000	100.750	176.890	0.677
25	628.663	0.016	2,2,3-trimetilbutano	I7	1.000	100.750	177.580	0.695
26	641.945	0.013	Benceno (G)	A6	0.909	78.110	176.170	0.884
27	647.613	0.015	3,3-dimetilpentano	I7	1.000	100.750	186.910	0.698
28	651.255	0.016	Ciclohexano (G)	N6	0.980	84.160	177.290	0.783
29	661.120	0.017	2-metilhexano (G)	I7	1.000	100.750	194.090	0.683
30	662.804	0.018	2,3-dimetilpentano	I7	1.000	100.750	196.360	0.700
31	665.644	0.022	1,1-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	190.120	0.759
32	670.693	0.027	3-metilhexano (G)	I7	1.000	100.750	197.320	0.692
33	677.655	0.024	cis-1,3-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	195.390	0.750
34	680.864	0.022	trans-1,3-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	197.100	0.754
35	682.474	0.024	3-etilpentano	I7	1.000	100.750	200.250	0.703
36	684.039	0.023	trans-1,2-dimetilciclopentano	N7	0.980	98.180	197.360	0.756
37	685.677	0.010	1-hepteno	O7	0.980	98.190	200.550	0.702
38	697.457	0.027	trans-3-hepteno	O7	0.980	98.190	204.210	0.703
39	700.000	0.000	n-heptano (G)	P7	1.000	100.750	209.170	0.688
40	700.862	0.008	cis-3-hepteno	O7	0.980	98.190	204.350	0.707
41	704.060	.0220.098	trans-2-hepteno	O7	0.980	98.190	208.310	0.706

* MM = masa molecular

Tabla XIV. Base de Datos Preliminar para la Columna CP-Sil PONA (parte 2)

No.	Indice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
42	711.119	0.018	cis-2-hepteno	O7	0.980	98.190	209.140	0.712
43	716.792	0.025	Metilciclohexano (G)	N7	0.980	98.180	204.820	0.774
44	719.536	0.038	2,2-dimetilhexano	I8	0.997	114.220	224.310	0.700
45	727.583	0.035	Etilciclopentano	N7	0.980	98.180	218.240	0.771
46	729.096	0.033	2,5-dimetilhexano	I8	0.997	114.220	228.390	0.698
47	729.772	0.032	2,2,3-trimetilpentano	I8	0.997	114.220	229.710	0.720
48	730.843	0.039	2,4-dimetilhexano (G)	I8	0.997	114.220	228.970	0.705
49	735.894	0.041	ctc-1,2,4-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	228.720	0.752
50	742.880	0.050	ctc-1,2,3-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	230.400	0.758
51	749.098	0.044	Tolueno (G)	A7	0.950	92.130	231.120	0.872
52	756.675	0.060	2,3-dimetilhexano (G)	I8	0.997	114.220	240.090	0.717
53	762.979	0.061	2-metilheptano	I8	0.997	114.220	243.160	0.702
54	764.444	0.066	4-metilheptano	I8	0.997	114.220	243.880	0.709
55	770.573	0.061	3-metilheptano (G)	I8	0.997	114.220	244.400	0.710
56	771.625	0.068	3-etilhexano	I8	0.997	114.220	245.360	0.718
57	772.385	0.058	cct-1,2,4-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	242.120	0.768
58	773.518	0.052	trans-1,4-dimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	246.930	0.767
59	786.432	0.032	1-octeno	O8	0.980	112.220	250.290	0.719
60	789.131	0.031	1-etil-1-metilciclopentano	N8	0.980	112.210	250.740	0.785
61	792.224	0.045	trans-1,2-dimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	254.150	0.780
62	798.664	0.038	ccc-1,2,3-trimetilciclopentano	N8	0.980	112.210	253.400	0.784
63	800.000	0.000	n-octano	P8	0.997	114.220	258.200	0.707
64	802.992	0.008	Trans-2-octeno	O8	0.980	112.220	257.000	0.724
65	806.092	0.020	Isopropilciclopentano	N8	0.980	112.210	259.520	0.781
66	809.869	0.021	cis-2-octeno	O8	0.980	112.220	258.100	0.729
67	820.655	0.070	cis-1,2-dimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	265.510	0.801
68	825.510	0.095	ccc-1,3,5-trimetilciclohexano	N8	0.980	112.210	267.710	0.781
68	825.510	0.095	n-propilciclopentano (coelución)	N9	0.980	126.230	281.140	0.774
69	833.909	0.321	1,1,4-trimetilciclohexano (coelución)	N9	0.980	126.230	275.000	0.776
69	833.909	0.321	3,5-dimetilheptano(D)	I9	0.996	128.250	276.800	0.727
69	833.909	0.321	2,5-dimetilheptano	I9	0.996	128.250	276.800	0.721
70	835.557	0.133	3,3-dimetilheptano (coelución)	I9	0.996	128.250	278.620	0.730
70	835.557	0.133	3,5-dimetilheptano(L)	I9	0.996	128.250	276.800	0.727
71	844.139	0.185	Etilbenceno (G)	A8	0.927	106.160	277.140	0.872
72	847.161	0.181	cct-1,2,4-trimetilciclohexano	N9	0.980	126.230	286.230	0.798
73	853.966	0.208	m-xileno (G)	A8	0.927	106.160	282.380	0.869
74	855.266	0.211	p-xileno (G)	A8	0.927	106.160	281.030	0.866
75	856.716	0.199	2,3-dimetilheptano	I9	0.996	128.250	284.900	0.730
76	858.899	0.203	3,4-dimetilheptano (D)	I9	0.996	128.250	285.100	0.736
77	859.860	0.187	3,4-dimetilheptano (L)	I9	0.996	128.250	285.100	0.736
78	867.265	0.145	2-metiloctano	I9	0.996	128.250	289.870	0.718

* MM = masa molecular

Tabla XIV. Base de Datos Preliminar para la Columna CP-Sil PONA (parte 3)

No.	Índice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
79	872.241	0.128	ctc-1,2,4-trimetilciclohexano	N9	0.980	126.230	298.000	0.792
80	874.228	0.124	3-metiloctano	I9	0.996	128.250	290.300	0.725
81	875.478	0.099	3,3-dietilpentano	I9	0.964	128.250	296.910	0.758
82	878.166	0.091	o-xileno (G) (coelución)	A8	0.927	106.160	291.950	0.885
82	878.166	0.091	1,1,2-trimetilciclohexano	N9	0.980	126.230	294.800	0.803
83	889.919	0.032	1-noneno	O9	0.980	126.240	296.400	0.733
84	891.273	0.030	Isobutilciclopentano	N9	0.980	126.230	298.400	0.785
85	896.057	0.024	trans-3-noneno	O9	0.980	126.240	297.860	0.729
86	897.258	0.027	cis-3-noneno	O9	0.980	126.240	297.860	0.729
87	900.000	0.000	n-nonano	P9	0.996	128.250	303.440	0.722
88	903.632	0.043	trans-2-noneno	O9	0.980	126.240	299.300	0.738
89	911.054	0.037	Isopropilbenceno (cumeno)	A9	0.933	120.190	306.310	0.867
90	913.047	0.055	cis-2-noneno	O9	0.980	126.240	299.300	0.738
91	917.356	0.026	Isopropilciclohexano	N9	0.980	126.230	310.230	0.806
92	922.319	0.065	2,2-dimetiloctano	I10	0.994	142.280	314.400	0.729
93	934.488	0.047	n-Butilciclopentano	N9	0.980	126.230	313.810	0.789
94	940.963	0.044	3,3-dimetiloctano	I10	0.994	142.280	322.200	0.743
95	943.846	0.029	n-propilbenceno	A9	0.933	120.190	318.590	0.867
96	951.761	0.049	1-metil-3-etilbenceno (G)	A9	0.933	120.190	322.340	0.869
97	953.695	0.044	1-metil-4-etilbenceno (G)	A9	0.933	120.190	323.570	0.866
98	959.619	0.018	2,3-dimetiloctano (coelución)	I10	0.994	142.280	327.760	0.742
99	960.155	0.052	1,3,5-trimetilbenceno (G)	A9	0.933	120.190	328.480	0.870
100	968.178	0.036	1-metil-2-etilbenceno	A9	0.933	120.190	329.270	0.885
101	969.743	0.052	2-metilnonano	I10	0.994	142.280	332.600	0.731
102	972.632	0.046	3-etiloctano	I10	0.980	142.280	334.000	0.744
103	975.617	0.033	3-metilnonano	I10	0.994	142.280	334.400	0.738
104	981.513	0.013	tert-butilbenceno (coelución)	A10	0.938	134.120	336.400	0.871
104	981.513	0.013	1,2,4-trimetilbenceno	A9	0.933	120.190	336.820	0.880
105	986.026	0.015	Isobutilciclohexano	N10	0.980	140.260	340.320	0.799
106	990.322	0.007	1-deceno	O10	0.980	140.250	339.080	0.745
107	995.483	0.014	Isobutilbenceno	A10	0.938	134.120	342.960	0.858
107	995.483	0.014	t-1-metil-2-propilciclohexano (coelución)	N10	0.980	140.260	350.000	0.815
108	997.677	0.019	sec-butilbenceno	A10	0.938	134.120	343.940	0.867
109	1000.000	0.000	n-decano	P10	0.994	142.280	345.420	0.734
110	1009.006	0.028	1-metil-3-isopropilbenceno	A10	0.938	134.120	348.400	0.866
111	1012.563	0.016	1-metil-4-isopropilbenceno	A10	0.938	134.120	350.780	0.862
112	1026.566	0.042	1-metil-2-isopropilbenceno	A10	0.938	134.120	352.670	0.881
113	1040.927	0.032	1-metil-3-n-propilbenceno	A10	0.938	134.120	359.620	0.865
114	1044.927	0.019	1-metil-4-n-propilbenceno	A10	0.938	134.120	362.160	0.863
115	1045.850	0.019	n-Butilbenceno	A10	0.938	134.120	361.890	0.865
116	1048.013	0.023	1,3-dimetil-5-etilbenceno	A10	0.938	134.120	362.760	0.881

* MM = masa molecular

Tabla XIV. Base de Datos Preliminar para la Columna CP-Sil PONA (parte 4)

No.	Indice de Retención Lineal	Desviación Estándar	Hidrocarburo	Familia	Factor Respuesta	MM * g/mol	Temperatura de ebullición °C	Densidad Relativa
117	1050.104	0.023	1,2-dietilbenceno	A10	0.938	134.120	362.160	0.884
118	1056.405	0.020	1-metil-2-n-propilbenceno	A10	0.938	134.120	364.950	0.878
119	1066.596	0.022	1,4-dimetil-2-etilbenceno	A10	0.938	134.120	368.290	0.882
120	1074.102	0.030	1,2-dimetil-4-etilbenceno	A10	0.938	134.120	373.060	0.879
121	1079.800	0.031	1,3-dimetil-2-etilbenceno	A10	0.938	134.120	374.020	0.895
122	1092.829	0.031	1,2-dimetil-3-etilbenceno	A10	0.938	134.120	381.040	0.897
123	1100.000	0.000	n-undecano	P11	0.993	156.300	384.620	0.744
124	1105.009	0.045	1,2,4,5-tetrametilbenceno	A10	0.938	134.120	386.240	0.892
125	1107.423	0.046	2-metilbutilbenceno	A11	0.941	148.240	386.000	0.865
126	1122.931	0.040	tert-1-butil-2-metilbenceno	A11	0.941	148.240	390.000	0.865
127	1147.971	0.029	n-pentilbenceno	A11	0.941	148.240	401.720	0.863
128	1151.696	0.036	t-1-metil-2-(4metilpentil)ciclopentano	N12	0.980	168.330	400.000	0.820
129	1167.997	0.036	ter-1-butil-3,5-dimetilbenceno	A12	0.945	162.260	400.000	0.867
130	1172.863	0.036	t-1-butil-4-etilbenceno	A12	0.945	162.260	403.000	0.861
131	1200.000	0.000	n-dodecano	P12	0.992	170.340	421.300	0.749
132	1210.611	0.024	1,3,5-trietilbenceno	A12	0.945	162.260	420.800	0.879
133	1230.305	0.027	1,2,4-trietilbenceno	A12	0.945	162.260	423.860	0.879
134	1252.214	0.024	n-hexilbenceno	A12	0.945	162.260	439.000	0.862
135	1300.000	0.000	n-tridecano	P13	0.991	184.370	455.720	0.756
136	1400.000	0.000	n-tetradecano	P14	0.990	198.400	488.660	0.763
137	1500.000	0.000	n-pentadecano	P15	0.989	212.420	514.710	0.769

* MM = masa molecular

2.2 Algoritmo para el Análisis Detallado de Hidrocarburos.

Durante la elaboración de las dos bases de datos, tablas XII y XIV, se calcularon los Índices de Retención Lineales con la ayuda de una hoja de cálculo. Sin embargo, para analizar las muestras de gasolina además de calcular los índices de por lo menos 200 hidrocarburos sería necesario comparar cada uno de los índices con aquellos contenidos en la base de datos específica. Por tal motivo, se elaboró un programa en lenguaje C¹⁶ para realizar la identificación y la cuantificación de cada hidrocarburo en una gasolina con el uso de Índices de Retención Lineales, en lo sucesivo será referido como programa ADH¹⁶.

Actualmente existen varios programas de cómputo comerciales^{13, 36} para realizar el Análisis Detallado de Hidrocarburos, procedimiento también conocido como Análisis P.I.A.N.O., P.N.A. o D.H.A., pero en la práctica comercial sólo se incluye como parte de un analizador especializado conformado por un cromatógrafo, una computadora personal, y un programa de adquisición y manejo de datos.

En la actualidad, la infraestructura básica de un laboratorio de apoyo a la investigación petroquímica cuenta con cromatógrafos que permiten el uso de columnas capilares y, de sistemas electrónicos de adquisición y manejo de datos, por tanto, resultó conveniente construir el programa ADH¹⁶.

El algoritmo para llevar a cabo el Análisis Detallado de los Hidrocarburos en una gasolina debe incluir todas las etapas necesarias para la obtención de un cromatograma que permita realizar la identificación y la cuantificación de los compuestos en la mezcla problema como se presenta a continuación.

2.2.1 Identificación Básica de la Muestra Problema.

En esta etapa se registra la muestra para seleccionar el método cromatográfico optimizado, es decir, las condiciones de introducción de la muestra, el programa de temperatura y los parámetros de integración.

2.2.2 Preparación de la Muestra.

La adición de *n*-parafinas, la necesidad de dilución de la muestra, el disolvente de dilución y la cantidad de la muestra en la jeringa son parámetros que deben incluirse en el procedimiento.

2.2.3 Introducción de la Muestra y Separación Cromatográfica.

Se debe recordar que la razón de flujos en un inyector tipo *Splitter* es un parámetro crítico tanto para el análisis cualitativo como para el cuantitativo. La optimización de la razón de flujos permitirá obtener un cromatograma que representa a la gasolina bajo análisis.

2.2.4 Verificación de la Calidad del Cromatograma.

El cromatograma obtenido es sometido a una inspección rápida para verificar el aspecto geométrico de los picos de los compuestos mayoritarios, la integración adecuada de aquellos picos que representan baja resolución y la inclusión de los compuestos minoritarios de interés.

2.2.5 Identificación y Cuantificación de los Hidrocarburos.

Para poder utilizar el programa ADH¹⁶ el analista realiza la transferencia de los datos del cromatograma, tiempos de retención y áreas, del archivo electrónico construidos por un programa comercial adquisición de datos a un archivo de texto (*.txt).

2.2.5.1 Identificación de *n*-parafinas.

Un programa de adquisición y manejo de datos comercial identifica los tiempos de retención de las *n*-parafinas. Por tanto, el analista tiene la oportunidad de registrar, verificar y certificar esta tarea. Sin embargo, en el archivo de texto reconstituido se pierde esta diferenciación, por tanto, el programa ADH¹⁶ necesita localizar los tiempos de retención de las *n*-parafinas en el cromatograma bajo análisis. El analista tiene que certificar o corregir estas referencias básicas para el cálculo de los Índices de Retención Lineales.

2.2.5.2 Identificación por Índices de Retención.

Una vez aprobados los tiempos de retención de las referencias, el programa ADH¹⁶ calculará los Índices de Retención Lineales correspondientes a cada uno de los picos en el cromatograma y los comparará con los contenidos en la base de datos para concluir la identificación de los hidrocarburos. La diferencia máxima entre el índice experimental y el de la base de datos se denominó como “ventana”.

2.2.5.3 Cuantificación.

El área de los picos es utilizada para calcular la composición de los hidrocarburos identificados. El programa ADH¹⁶ utilizará el factor de respuesta característico del hidrocarburo en el detector utilizado, para corregir el área calculada por el sistema de adquisición y manejo de datos comercial. En este punto se tiene información suficiente para caracterizar la gasolina problema.

2.2.5.4 El Reporte y su Certificación.

El analista es el responsable de reportar la información útil para caracterizar una gasolina, por tanto, debe certificar la identificación de los compuestos mayoritarios realizada por el programa. Así mismo, decidirá el formato y la cantidad de información que incluirá en el reporte.

2.3 Características de las Columnas.

La veracidad del Análisis Detallado de Hidrocarburos dependerá de la capacidad de reproducir las condiciones de operación que generaron el cromatograma de referencia debido a que los Índices de Retención Lineales dependen de diversos factores experimentales.

La columna es el corazón del sistema cromatográfico, por tanto, es necesario registrar sus características iniciales para poder tener un marco de referencia cuando se tengan indicios que los parámetros de retención están fuera de control. Algunos de los parámetros utilizados para el control de calidad de una columna

cromatográfica son: la relación entre fases, algún parámetro de retención, la presencia de interacciones secundarias en la columna, el número de platos de la columna y el nivel de sangrado.

Para determinar la relación entre fases el fabricante emplea un compuesto del cual se conoce la constante termodinámica del proceso de reparto. Como el usuario no dispone de esta información no puede verificar esta característica.

La retención de una fase estacionaria se caracteriza por medio de Índices de Kovats⁴. Algunos utilizan los diez índices sugeridos por Mc Reynolds²⁴, mientras otros solo usan los cinco índices propuestos por Rohrschneider^{25, 29}. *Chrompack*²⁶ ha propuesto recientemente el uso de los índices de retención de tres compuestos, una amina, un éster y un alcohol. Se pudo comprobar que mientras las compañías *J&W*⁴, *Supelco*³¹ y *Chrompack*³² utilizan el Índice de Kovats de un aromático como especificación en sus columnas diseñadas para el Análisis Detallado de Hidrocarburos los métodos normalizados, el método canadiense¹² y el método de Johansen¹⁰, utilizan los tiempos de retención de diferentes hidrocarburos.

La presencia de interacciones secundarias en la columna puede evaluarse por la asimetría de un pico cromatográfico, para lo cual se recomienda usar un alcohol o un éster. El método de Johansen¹⁰ sugiere el uso del *t*-butanol. Un analista puede verificar esta característica fácilmente a partir de la geometría del pico cromatográfico.

La cantidad de platos disponibles en una columna es un parámetro sencillo de evaluar, mientras mayor sea el número de platos de la columna mayor resolución se tendrá. Sin embargo, debido a que una gasolina contiene un gran número de compuestos muy similares en un amplio intervalo de puntos de ebullición, serán la selectividad de la columna y el tipo de gasolina quienes determinen la efectividad de una columna para resolver las parejas difíciles en la mezcla.

El nivel de sangrado es primordial para el análisis cuantitativo de compuestos en concentración pequeña y a largo plazo influirá en las características de retención de la columna cromatográfica. Los fabricantes tienen un control de calidad adecuado para sus columnas especiales y cuando el cromatograma dé indicios de un sangrado considerable, como resultado de su uso, se pueden aplicar tratamientos con disolventes o térmicos. Así, durante el Análisis Detallado de Hidrocarburos el nivel de sangrado puede afectar en la cuantificación de los compuestos minoritarios, sin embargo, los parámetros de retención de la fase estacionaria serán quienes indiquen si una columna puede seguir usándose para el análisis de gasolinas.

Tabla XV. Condiciones Cromatográficas para Caracterizar la Columna Petrocol DH

Sección	Parámetro	Magnitud
Inyector	Temperatura	170 °C
	Razón de flujo	100:1
	Presión	25 y 40 psi (H ₂)
Columna	Temperatura	60 °C durante 50 min.
	Velocidad de la Fase Móvil	25 y 38.5 cm/s
Detector	Temperatura	300 °C
	Flujos de Gases	Ver Tabla XI

Los criterios de calidad propuestos por *Supelco*³¹, *Chrompack*³² y *J&W*⁸⁴ para sus columnas capilares son inferiores a lo solicitado por el método de Johansen¹⁰. Sin embargo, la mezcla de evaluación propuesta por *Supelco*³¹ fue la más fácil de reproducir, por tanto, se decidió realizar ensayos con esta mezcla, para registrar las características iniciales de las columnas usadas. Las condiciones y los resultados obtenidos para la columna Petrocol DH se muestran como ejemplo en las tablas XV y XVI. Es necesario aclarar que cuando se realizó este ensayo el equipo tenía instalada una válvula de muestreo que podía ser utilizada como máximo a 170 °C, como esta condición del inyector no afectaba el buen desempeño del experimento se calentó este dispositivo a esta temperatura.

Para evaluar el tiempo muerto (t_m), primero se utilizó el tiempo de retención del metano pero debido a que se tuvieron dificultades para conseguir este compuesto se empleó la ecuación de Peterson y Hirsch¹⁷ (ecuación 6) sobre la base de los tiempos de retención de tres compuestos de la serie homóloga de las *n*-parafinas, por ejemplo: hexano (t_{np6}), heptano (t_{np7}) y octano (t_{np8}).

$$t_m = \frac{(t_{np7})^2 - (t_{np6} * t_{np8})}{2 * t_{np7} - (t_{np6} + t_{np8})} \quad (6)$$

Tabla XVI. Características de la Columna Petrocol DH

Parámetro Cromatográfico	Criterio de control	Reporte Fabricante* (helio)	Reporte Experimental (hidrógeno)	
Tiempo muerto (min.)	Retención		6.58	4.33
$k'(n\text{-nonano})$	Retención	6.8	6.29	6.25
IR Kovats (Benceno)	Retención	653	653.8	653.9
IR Kovats (Tolueno)	Retención	756	756.3	756.4
Número de platos Teóricos/metro (n-nonano)	Eficiencia	4277	3350	3482
Separación entre isómeros del Xileno (%)	Resolución	91	92	91
Trennzahl (n-heptano y n-octano)	Resolución	80	76	75

* fabricante = Supelco

2.4 Optimización del Método Cromatográfico.

2.4.1 Optimización de las Condiciones en el Inyector.

Una de las etapas del Análisis Detallado de Hidrocarburos es el análisis cuantitativo, en ella el inyector tiene un papel muy importante.

El sistema cromatográfico empleado para la evaluación del Análisis Detallado de Hidrocarburos, Tabla XI, tiene un inyector típico para el trabajo con columnas capilares, su diseño permite el mezclado eficiente de los componentes en la muestra

vaporizada con la fase móvil manteniendo la composición original de la mezcla al reducir la cantidad de material que llega a la columna. Por tanto, el analista debe encontrar un grupo de condiciones que garanticen la transferencia de todos los componentes de la gasolina desde el inyector a la columna cromatográfica.

Sólo dos de los métodos para el Análisis Detallado de Hidrocarburos^{10,11} incluyen recomendaciones para la evaluación del buen funcionamiento del inyector, éstas están indicadas en la Tabla XVII.

Tabla XVII. Relación de la División del Flujo en el Inyector

Temperatura inyector °C	Relación	Tamaño de muestra µL
250	100:1	0.2, 0.6, 1.0
	200:1	
250	100:1	0.2, 0.6, 1.0
	150:1	
	200:1	
300	100:1	0.2, 0.6, 1.0
	150:1	
	200:1	

En este trabajo sólo se ensayó el segundo grupo de las condiciones indicadas en la [Tabla XVII para separar la mezcla descrita en la Tabla XVIII en una corrida isotérmica a 250°C. El procedimiento para introducir la muestra fue el siguiente: se llenó totalmente la aguja de una jeringa de 10 µL con octano, se desplazó el émbolo para introducir 1 µL de aire, se midió el volumen de mezcla de prueba y se introdujo la muestra al cromatógrafo. Una vez inyectada la muestra se verificó la cantidad de líquido en la jeringa, éste siempre fue menor a un microlitro de *n*-octano. Como se utilizó una jeringa de 10 µL es conveniente tomar en cuenta la recomendación de Debbrecht¹⁸, quien señala que al medir 1 µL con una jeringa de 10 µL se cometen errores relativos entre 2 y 5%. También es conveniente recordar que el método ASTM D5134 – 90 permite errores relativos menores a 3%. Los resultados de este ensayo usando 0.6 µL de mezcla y con el inyector a 250 °C se presentan en la Tabla XIX.

Tabla XVIII. Mezcla para Verificar del Intervalo Lineal del Inyector

Hidrocarburos	% masa
Hexano	22.27
Heptano	26.23
Undecano	25.33
Dodecano	24.98

Tabla XIX. Comportamiento Lineal del Inyector 250:1

Hidrocarburo	Error relativo (%)	Precisión	# de mediciones
Hexano	2.78	1.20	4
Heptano	- 1.16	1.17	4
Undecano	0.18	0.81	4
Dodecano	- 1.41	1.42	4

2.4.2 Verificación de las Condiciones en el Detector.

Se consideró conveniente seguir las recomendaciones del fabricante del cromatógrafo de gases para las condiciones de operación del detector de ionización en llama. *Varian*¹⁹ afirmó que existe buena concordancia entre los factores de respuesta experimentales logrados con su detector y los factores teóricos calculados conforme a la ecuación (5).

2.4.3 Optimización de la Separación Cromatográfica.

Para optimizar la separación de una mezcla con una fase estacionaria determinada se necesita conocer información sobre la composición de la mezcla y realizar una separación preliminar para poder determinar las condiciones de temperatura necesarias que ofrecerán la máxima resolución en el menor tiempo de análisis. Por otra parte, la velocidad de la fase móvil dependerá del diámetro interno de la columna, de la naturaleza del gas usado y del sacrificio en resolución permitido para disminuir el tiempo de análisis.

En el Laboratorio de Ingeniería de Procesos (LIP) de la Facultad de Química de la UNAM se realizan reacciones para producir mezclas de hidrocarburos que puedan ser utilizadas en futuras gasolinas reformuladas ^{27,28}, y se participa en la elaboración de simuladores del proceso de reformación. Por consiguiente, el tipo de las mezclas problema serán muy variadas. Se consideró conveniente tomar como mezclas de referencia para la optimización del programa de temperatura a las gasolinas PREMIUM y MAGNA que actualmente produce PEMEX.

Debido a que las bases de datos preliminares fueron construidos con el programa de temperatura incluido en la Tabla XII fue este el programa de temperatura usado para iniciar esta parte experimental. Conveniente señalar que las características del equipo imponen como límite la temperatura inicial del programa de temperatura, ésta debe estar diez grados arriba de la temperatura ambiental. Considerando que la temperatura ambiental del laboratorio en el verano sería de 25 °C, se decidió usar 35 °C como temperatura inicial. Para reducir el tiempo de análisis, con la columna Petrocol DH, se incrementó la velocidad del hidrógeno de 25 a 40 cm/s ya que como lo señala la Tabla XVI las características de la columna cromatográfica no se afectan a esta velocidad.

Finalmente, para evaluar las bases de datos y poder verificar la influencia en la composición de diferentes compuestos mayoritarios en la estabilidad de los Índices de Retención Lineales todas las gasolinas caracterizadas en este trabajo por el método ADH se separaron con las condiciones señaladas en la Tabla XX. El anexo A.1 incluye algunos cromatogramas de las gasolinas analizadas en este trabajo. Es conveniente señalar que para reducir el tiempo de análisis en el LIP se han optimizado programas de temperatura para cada gasolina ^{16 y 18}.

Tabla XX. Condiciones Cromatográficas para el ADH de las Gasolinas Analizadas

Sección	Parámetro	Magnitud
Inyector	Temperatura	250 °C
	Presión al Inicio de Columna	40 psi (H ₂)
	Razón de flujo	250:1
Columna Petrocol DH	Temperatura	Inicio: 35 °C por 8 min., Calentamiento A: 2 °C/min., hasta 60 °C Isotherma A: 60 °C por 10 min. Calentamiento B: 4 °C/min., hasta 210 °C Isotherma B: 210 °C por 1min.
	Velocidad Inicial de la Fase Móvil	40 cm/s.
Detector	Temperatura	300 °C
	Flujos de Gases	Recomendados por el fabricante

Tabla XXI. Resolución de las Parejas Críticas Señaladas por Johansen¹⁰

Pareja	Resolución experimental
2,3-dimetilbutano – metil tert-butil éter	Sin resolución, iniciando a 35 °C
1-metilciclopenteno - benceno	Resueltos
2,3,3-trimetilpentano - tolueno	Resueltos en Petrocol DH nueva No resueltos en CP–Sil PONA
p-xileno –2,3-dimetilheptano	Resueltos
Isoparafina – 1-metil-2-etilbenceno	Resueltos
1-metilnaftaleno – n-tridecano	Resueltos

2.5 Análisis Detallado de Hidrocarburos de una Gasolina Terminada.

Como se señaló anteriormente, las gasolinas Premium y Magna Sin fueron elegidas como problemas iniciales. Por tanto, también en la evaluación de las bases de datos preliminares se emplearon estas mezclas de hidrocarburos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para una gasolina PEMEX Premium a partir de un cromatograma con 180 picos. Los parámetros de integración seleccionados permitieron determinar tiempos de retención y áreas para 136 picos. Los resultados conseguidos por la aplicación del método ADH fueron obtenidos con ayuda del programa ADH de Mendoza¹⁶, la Tabla XXII presenta el resultado de los treinta y seis compuestos mayoritarios usando como criterio de identificación las ventanas de 0.2 y 0.3 unidades, mientras que en la Tabla XXIII se incluyen los resultados obtenidos al usar ventanas de 0.5 y 1.0 unidades. El término “diferencia entre los índices” es el resultado de comparar la magnitud del índice en una base de datos preliminar y el valor calculado para los 136 hidrocarburos en la gasolina analizada.

Los resultados obtenidos por la aplicación del método ADH se pueden presentar usando diferentes formatos para el reporte, algunos ejemplos se muestran en las tablas XXII y XXIV.

Después de aplicar el método ADH a diferentes lotes de gasolinas terminadas, Magna Sin y Premium, se obtuvieron los datos para preparar una base de datos específica para el análisis de estas mezclas, la Tabla XXV se incluye parte de la información de la base de datos “GT02”. En la tabla se incluyen tres hidrocarburos identificados con la palabra “desconocido” porque nuestra base de datos preliminar no contenía información sobre estos compuestos que estuvieron presentes en los diferentes lotes de gasolinas terminadas. Como se recordará la letra (G) indica que este hidrocarburo es uno de los cuarenta compuestos mayoritarios en la gasolina canadiense (%masa > 1)¹².

Tabla XXII. ADH de una Gasolina Premium

Pico No.	Tiempo de Retención	Índice de Retención	Diferencia Índices	Nombre del compuesto Ventana de 0.2	Nombre del compuesto Ventana de 0.3	% masa
3	8.58	464.82	0.19	Isopentano	Isopentano	5.011
5	9.22	500.00	0.00	n-pentano (G)	n-pentano (G)	0.947
10	11.73	554.07	-----	No identificado	No identificado	5.099
11	11.98	559.48	0.08	2-metilpentano (G)	2-metilpentano (G)	1.689
12	12.78	576.66	0.08	3-metilpentano (G)	3-metilpentano (G)	1.109
14	13.87	600.00	0.00	n-hexano (G)	n-hexano (G)	0.909
21	15.86	621.20	0.10	Metilciclopentano (G)	Metilciclopentano (G)	0.605
22	16.17	624.45	0.08	2,4-dimetilpentano (G)	2,4-dimetilpentano (G)	1.015
24	17.87	642.56	0.07	Benceno (G)	Benceno (G)	0.965
27	19.66	661.60	0.17	2-metilhexano (G)	2-metilhexano (G)	0.739
28	19.83	663.37	0.16	2,3-dimetilpentano	2,3-dimetilpentano	0.894
30	20.56	671.16	0.20	No identificado	3-metilhexano (G)	0.824
35	22.01	686.52	-----	No identificado	No identificado	10.691
37	23.28	700.00	0.00	n-heptano (G)	n-heptano (G)	0.720
44	27.24	728.42	0.19	2,5-dimetilhexano	2,5-dimetilhexano	1.492
45	27.36	729.30	0.20	2,2,3-trimetilpentano	2,2,3-trimetilpentano	0.641
46	27.48	730.16	0.02	2,4-dimetilhexano (G)	2,4-dimetilhexano (G)	1.389
49	29.96	748.01	0.25	No identificado	Tolueno (G)	9.776
50	30.03	748.52	-----	No identificado	No identificado	4.505
51	30.97	755.23	0.29	No identificado	2,3-dimetilhexano (G)	1.227
52	31.82	761.37	0.20	No identificado	2-metilheptano	0.407
56	32.91	769.20	0.13	3-metilheptano (G)	3-metilheptano (G)	0.424
62	37.20	800.00	0.00	n-octano	n-octano	0.455
68	46.51	850.02	-0.08	Etilbenceno (G)	Etilbenceno (G)	2.341
69	48.25	859.35	0.12	m-xileno (G)	m-xileno (G)	5.884
70	48.45	860.45	0.03	p-xileno (G)	p-xileno (G)	2.816
77	52.16	880.36	0.08	o-xileno (G)	o-xileno (G)	3.299
87	60.99	943.92	0.17	n-propilbenceno	n-propilbenceno	0.708
88	61.92	951.79	0.30	No identificado	No identificado	2.635
89	62.15	953.75	0.25	No identificado	1-metil-4-etilbenceno (G)	1.146
90	62.83	959.51	0.02	2,3-dimetiloctano (coelución)	2,3-dimetiloctano	1.199
92	63.89	968.46	0.22	No identificado	1-metil-2-etilbenceno	1.262
95	65.54	982.46	-----	No identificado	No identificado	4.000
107	71.22	1041.61	0.33	No identificado	No identificado	0.771
110	71.82	1048.49	0.24	No identificado	1,3-dimetil-5-etilbenceno	0.469
117	74.12	1074.85	0.26	No identificado	1,2-dimetil-4-etilbenceno	0.557

Tabla XXIII. ADH de una Gasolina Premium

Pico No.	Tiempo de Retención	Índice de Retención	Diferencia Índices	Nombre del compuesto Ventana de 0.5	Nombre del compuesto Ventana de 1.0	% masa
3	8.58	464.82	0.19	Isopentano	Isopentano	5.011
5	9.22	500.00	0.00	n-pentano (G)	n-pentano (G)	0.947
10	11.73	554.07	-----	No identificado	Ciclopentano (G)	5.099
11	11.98	559.48	0.08	2-metilpentano (G)	2-metilpentano (G)	1.689
12	12.78	576.66	0.08	3-metilpentano (G)	3-metilpentano (G)	1.109
14	13.87	600.00	0.00	n-hexano (G)	n-hexano (G)	0.909
21	15.86	621.20	0.10	Metilciclopentano (G)	Metilciclopentano (G)	0.605
22	16.17	624.45	0.08	2,4-dimetilpentano (G)	2,4-dimetilpentano (G)	1.015
24	17.87	642.56	0.07	Benceno (G)	Benceno (G)	0.965
27	19.66	661.60	0.17	2-metilhexano (G)	2-metilhexano (G)	0.739
28	19.83	663.37	0.16	2,3-dimetilpentano	2,3-dimetilpentano	0.894
30	20.56	671.16	0.20	3-metilhexano (G)	3-metilhexano (G)	0.824
35	22.01	686.52	-----	No identificado	1-hepteno	10.691
37	23.28	700.00	0.00	n-heptano (G)	n-heptano (G)	0.720
44	27.24	728.42	0.19	2,5-dimetilhexano	2,5-dimetilhexano	1.492
45	27.36	729.30	0.20	2,2,3-trimetilpentano	2,2,3-trimetilpentano	0.641
46	27.48	730.16	0.02	2,4-dimetilhexano (G)	2,4-dimetilhexano (G)	1.389
49	29.96	748.01	0.25	Tolueno (G)	Tolueno (G)	9.776
50	30.03	748.52	-----	No identificado	Tolueno (falso positivo)	4.505
51	30.97	755.23	0.29	2,3-dimetilhexano (G)	2,3-dimetilhexano (G)	1.227
52	31.82	761.37	0.20	2-metilheptano	2-metilheptano	0.407
56	32.91	769.20	0.13	3-metilheptano (G)	3-metilheptano (G)	0.424
62	37.20	800.00	0.00	n-octano	ccc-1,2,3-trimetilciclopentano	0.455
68	46.51	850.02	-0.08	Etilbenceno (G)	Etilbenceno (G)	2.341
69	48.25	859.35	0.12	m-xileno (G)	m-xileno (G)	5.884
70	48.45	860.45	0.03	p-xileno (G)	p-xileno (G)	2.816
77	52.16	880.36	0.08	o-xileno (G)	o-xileno (G)	3.299
87	60.99	943.92	0.17	n-propilbenceno	n-propilbenceno	0.708
88	61.92	951.79	0.30	1-metil-3-etilbenceno (G)	1-metil-3-etilbenceno (G)	2.635
89	62.15	953.75	0.25	1-metil-4-etilbenceno (G)	1-metil-4-etilbenceno (G)	1.146
90	62.83	959.51	0.02	2,3-dimetiloctano	2,3-dimetiloctano	1.199
92	63.89	968.46	0.22	1-metil-2-etilbenceno	1-metil-2-etilbenceno	1.262
95	65.54	982.46	-----	No identificado	tert-butilbenceno (coelución)	4.000
107	71.22	1041.61	0.33	1-metil-3-n-propilbenceno	1-metil-3-n-propilbenceno	0.771
110	71.82	1048.49	0.24	1,3-dimetil-5-etilbenceno	1,3-dimetil-5-etilbenceno	0.469
117	74.12	1074.85	0.26	1,2-dimetil-4-etilbenceno	1,2-dimetil-4-etilbenceno	0.557

Tabla XXIV. ADH de una Gasolina Premium, Composición por Familias

Ventana	0.2	0.3	0.5	1.0
Hidrocarburos identificados	52	70	80	93
Falsos positivos	0	0	0	8
Familia	% masa			
Parafina	4.06	4.09	4.10	3.75
Isoparafina	16.28	19.20	19.32	19.69
Aromático	16.39	30.27	34.36	42.84
Nafteno	1.36	1.87	2.07	7.85
Olefina	0.47	0.48	0.60	11.26
Ausentes (en base de datos)	61.44	44.10	39.54	14.61

Tabla XXV. Base de Datos Específica para Gasolinas Terminadas, "GT02"

No.	Hidrocarburo	Promedio	Desviación estándar	Familia	Factor de respuesta	Masa Molecular g/mol	Densidad relativa
6	Isopentano (G)	464.827	0.025	I5	1.008	72.150	0.625
9	n-pentano (G)	500.000	0.000	P5	1.008	72.150	0.631
15	"desconocido"	554.019	0.050	d	?	?	?
16	2-metilpentano (G)	559.472	0.036	I6	1.003	86.180	0.658
17	3-metilpentano (G)	576.717	0.038	I6	1.003	86.180	0.669
19	n-hexano (G)	600.000	0.000	P6	1.003	86.180	0.664
23	Metilciclopentano (G)	621.181	0.019	N6	0.980	84.160	0.754
24	2,4-dimetilpentano (G)	624.441	0.015	I7	1.000	100.750	0.677
25	Benceno (G)	642.547	0.015	A6	0.909	78.110	0.884
27	2-metilhexano (G)	661.597	0.013	I7	1.000	100.750	0.683
28	2,3-dimetilpentano	663.356	0.014	I7	1.000	100.750	0.700
30	3-metilhexano (G)	671.152	0.010	I7	1.000	100.750	0.692
34	"desconocido"	686.543	0.084	d	?	?	?
35	n-heptano (G)	700.000	0.000	P7	1.000	100.750	0.688
37	2,5-dimetilhexano	728.436	0.011	I8	0.997	114.220	0.698
38	2,2,3-trimetilpentano	729.320	0.015	I8	0.997	114.220	0.720
39	2,4-dimetilhexano (G)	730.177	0.009	I8	0.997	114.220	0.705
41	Tolueno (G)	748.057	0.052	A7	0.950	92.130	0.872
42	"desconocido"	748.585	0.060	d	?	?	?
43	2,3-dimetilhexano (G)	755.256	0.018	I8	0.997	114.220	0.717
44	2-metilheptano	761.391	0.018	I8	0.997	114.220	0.702
51	n-octano	800.000	0.000	P8	0.997	114.220	0.707
56	Etilbenceno (G)	849.949	0.061	A8	0.927	106.160	0.872
57	m-xileno (G)	859.317	0.051	A8	0.927	106.160	0.869
58	p-xileno (G)	860.412	0.045	A8	0.927	106.160	0.866

2.6 Confirmación por Técnicas Espectrométricas.

Era la primera vez que se analizaban en el Laboratorio de Investigación de Procesos las gasolinas terminadas Premium y Magna Sin con el método “Análisis Detallado de Hidrocarburos” y una parte considerable de los hidrocarburos no se tenían registrados en nuestras bases de datos preliminares, por tanto, era necesario confirmar los resultados del análisis detallado por medio de técnicas espectrométricas³⁷ para aumentar la información sobre los hidrocarburos en estas gasolinas.

Los espectros de infrarrojo permitirían conocer información sobre los grupos funcionales en los hidrocarburos desconocidos y el espectro de masas permitiría conocer las fórmulas y los pesos moleculares de los compuestos eluidos de la columna cromatográfica tanto para la confirmar la identificación preliminar como para crear bases de datos específicas para realizar una caracterización más completa de las gasolinas terminadas por el método rutinario bajo estudio.

2.6.1 Sistema Acoplado Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

En el Departamento de Ingeniería de la Facultad de Química de la UNAM se dispone de un sistema acoplado cromatógrafo de gases – espectrómetro de infrarrojo que cumple con las especificaciones técnicas solicitadas para la determinación de aromáticos y oxigenados en gasolinas por el método ASTM D 5086-96¹¹ (Tabla XXVI), por tanto, se decidió emplearlo, con las condiciones cromatográficas que se detallan en la Tabla XXVIII, para analizar una muestra de gasolina Premium. El sistema HP 5965B permite detectar compuestos en cantidades de entre 10 y 100 ng, por tal motivo, se decidió introducir una cantidad de muestra suficientemente grande para poder detectar los componentes minoritarios, sin importar que ocurriera una sobresaturación de la columna en las zonas de los compuestos mayoritarios, la sensibilidad del detector por espectrometría en el infrarrojo es menor a la presentada en el detector por ionización en llama.

Como soporte para la identificación se utilizó la biblioteca de espectros de infrarrojo en fase vapor de *Aldrich*²¹ porque la biblioteca electrónica disponible en el sistema HP 5965B tiene pocos espectros para hidrocarburos. Mientras que los espectros de la biblioteca *Aldrich*²¹ fueron registrados usando una celda tipo *Light Pipe* a diferentes temperaturas y con una resolución de 2 cm⁻¹ en nuestro experimento se registraron a 250 °C usando una resolución de 8 cm⁻¹, Tabla XXVIII.

Como se señala en la Tabla XXVII, la región infrarroja del espectro electromagnético permite diferenciar entre algunos alcanos y alquenos y, asimismo, entre algunos alcanos y aromáticos.

Tabla XXVI. Características del Sistema Acoplado HP 5890 Series II – HP 5965B

Sección	Modelo	Características
Inyector	Split/Splitless	Inserto es de vidrio DI=4mm, con lana de cuarzo. La neumática del inyector tiene un control electrónico de presión en un intervalo de 0 a 100 psi.
Interfase	Columna capilar	Petrocol DH
Detector	HP 5965B	Celda Light Pipe: Dimensión: 120cm x 1mm, Materiales: ventanas de KBr, interior de oro. Fotodetector: MTC, enfriado por N ₂ líquido Detección entre 4000 a 750 cm ⁻¹ .
Control del instrumento y manejo de los datos:	Programa Chem Station	

Para acoplar el cromatógrafo al espectrómetro de infrarrojo se utilizó la columna Petrocol DH como interfase. Se empleó helio fase móvil, aunque no existe ninguna limitación para utilizar hidrógeno al usar este espectrómetro como detector. Sólo se almacenaron los datos del cromatograma Gram-Smith comprendidos entre 15 segundos antes y después del máximo del pico. Para facilitar la identificación se ordenaron los espectros de la Biblioteca *Aldrich*²¹ conforme al orden de elución propuesto por nuestra base de datos preliminar (Tabla XIII). Por falta de experiencia,

no se realizó una calibración de los espejos, algunos espectros experimentales se encuentran en el anexo A.2.

Tabla XXVII Frecuencias Características en el Espectro Infrarrojo

Enlace	Familia	Frecuencias características (cm ⁻¹)	
		Fase Condensada	Fase Vapor
C-H	Alcanos	2850 –2960	2930 – 2970
		1350 –1470	1450 – 1470
	Alquenos	3020 –3080	3030 – 3090
		675 –1000	527 – 670
	Aromáticos	3000 –3100	3022 – 3080
		675 – 870	675 – 810
C=C	Alquenos	1640 –1680	1637 –1653
	Aromáticos	1500 –1600	1480 – 1610
C-O	Alcoholes, éteres	1080 –1300	1080 – 1250
O-H	Alcoholes (monomérico)	3610 –3640	3660 – 3680

Tabla XXVIII. Condiciones Cromatográficas, Sistema Acoplado Gases – Infrarrojo

Sección	Parámetro		Magnitud
Inyector (splitless)	Temperatura		250 °C
	Presión al Inicio de Columna		44 psi (He)
	Razón de flujo		50:1
Columna Petrocol DH	Temperatura		Inicio a 35 °C por 15min., Calentamiento A: 1 °C/min., hasta 60 °C Isoterma A: 60 °C por 20 min. Calentamiento B: 2 °C/min., hasta 200 °C
	Velocidad Inicial de la Fase Móvil		26.3 cm /s (constante)
Detector	Línea de transferencia		210 °C
	Temperatura	Celda	250 °C
Adquisición de datos	Parámetros del barrido		1.5 scan/s
	Respuesta óptica		8 cm ⁻¹
	Factor		4

En la Tabla XXIX se presentan los resultados para de la confirmación del ADH para una gasolina PEMEX Premium y se incluye la identificación lograda con esta técnica espectrométrica de algunos compuestos desconocidos.

Tabla XXIX. Identificación por Espectrometría de Infrarrojo (parte 1)

No-	Análisis Detallado de Hidrocarburos			Confirmación y/o identificación		
	Índice	% masa	Compuesto	Confirma	Identifica como	Comentarios
1	353.813	0.412	Isobutano (G)	Sí	Isobutano	Alargamiento C-H (sp3): 2959 Flexión C-H: 1472 y 1377 (doblete) + 1169
2	385.036	0.152	Desconocido		1-buteno	Alargamiento C-H (sp2): 3081 Alargamiento C=C: 1646 Flexión fuera del plano RHC=CH2: 890
3	400.000	1.815	n-butano (G)	Sí	n-butano	Alargamiento C-H (sp3): 2958 Flexión C-H: 1462
4	406.112	0.163	Desconocido		trans-2-buteno	Alargamiento C-H (sp2): no resuelto Alargamiento C=C: simétrico Flexión fuera del plano RHC=CRH: 966
5	416.245	0.171	Desconocido		cis-2-buteno	Alargamiento C-H (sp2): 3025 Alargamiento C=C: 1643 Flexión fuera del plano RHC=CRH: < 800
6	464.868	8.720	Isopentano (G)	Sí	Isopentano	Alargamiento C-H (sp3): 2960 Flexión C-H: 1472 y 1377 (doblete)
7	483.260	0.185	1-penteno	Sí	1-penteno	Alargamiento C-H (sp2): 3082 Alargamiento C=C: 1639 Flexión fuera del plano RHC=CH2: 914
8	492.786	0.290	2-metil-1-buteno (G)	Sí	2-metil-1-buteno	Alargamiento C-H (sp2): 3079 Alargamiento C=C: 1647 Flexión fuera del plano RR'C=CH2: 890
9	500.000	3.821	n-pentano (G)	Sí	n-pentano	Alargamiento C-H (sp3): 2952 Flexión C-H: 1462
10	504.544	0.471	trans-2-penteno (G)	Sí	trans-2-penteno	Alargamiento C-H (sp2): no resuelto Alargamiento C=C: no Flexión fuera del plano RHC=CR'H: 959
11	509.843	0.258	cis-2-penteno (G)	Sí	cis-2-penteno	Alargamiento C-H (sp2): no resuelto Alargamiento C=C: 1655 Flexión fuera del plano RHC=CR'H: < 800
12	526.018	1.093	Desconocido		2,2-dimetil butano	Alargamiento C-H (sp3): 2961 Flexión C-H: 1469 y 1373 (doblete) + 1215
13	554.189	9.448	2,3-dimetilbutano (G)	No	Metil tert-butil éster + ¿2,3-dimetilbutano?	Alargamiento C-H (sp3): 2976 Alargamiento O-H: ausente Alargamiento C-O: 1207 y 1085 (dos bandas)

Tabla XXIX. Identificación por Espectrometría de Infrarrojo (parte 2)

No.	Análisis Detallado de Hidrocarburos			Confirmación y/o identificación		
	Índice	% masa	Compuesto	Confirma	Identifica como	Comentarios
14	559.401	3.878	2-metilpentano (G)	Sí	2-metilpentano	Alargamiento C-H (sp ³): 2961 Flexión C-H: 1466 y 1382)
15	576.718	2.261	3-metilpentano (G)	Sí	3-metilpentano	Alargamiento C-H (sp ³): 2965 Flexión C-H: 1463 y 1384
16	582.770	0.138	Desconocido		2-etil-1-buteno	Alargamiento C-H (sp ²): 3081 Alargamiento C=C: 1647 Flexión fuera del plano RR'C=C'H ₂ : 890
17	584.105	0.070	1-hexeno	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp ²): (ausente) Alargamiento C-H (sp ³): 2965 Alargamiento C=C: (ausente) Flexión en el plano C-H: 1463 y 1384 Flexión fuera del plano RR'C=C'H ₂): (ausente)
18	600.000	2.304	n-hexano (G)	Sí	n-hexano	Alargamiento C-H (sp ³): 2940 Flexión C-H: 1462
19	603.356	0.198	trans-2-hexeno	Sí	trans-2-hexeno	Alargamiento C-H (sp ²): no resuelto Alargamiento C=C: no Flexión fuera del plano RHC=CR'H: 964
20	605.093	0.212	2-metilpenteno-2	Sí	2-metilpenteno-2	Alargamiento C-H (sp ²): no resuelto de Alargamiento C=C: ausente Flexión fuera del plano RH'C=CR' ₂ : 832
21	615.523	0.197	Desconocido		¿3-metil-2-penteno?	Alargamiento C-H (sp ²): 2968 Alargamiento C-H (sp ³): 2933 Alargamiento C=C: ausente Flexión en el plano C-H: 1456 y 1385 Flexión fuera del plano RH'C=CRR''': 822
22	619.114	0.110	2,2-dimetilpentano	Sí	2,2-dimetilpentano	Alargamiento C-H (sp ³): 2957 Flexión C-H: 1461 + 1105
23	621.202	0.916	Metilciclopentano (G)	Sí	Metilciclopentano	Alargamiento C-H (sp ³): 2957 Flexión C-H: 1461
24	624.451	0.649	2,4-dimetilpentano (G)	Sí	2,4-dimetilpentano	Alargamiento C-H (sp ³): 2961 Flexión C-H: 1467 y 1378 (simétrico)
25	642.585	1.104	Benceno (G)	Sí	Benceno	Alargamiento C-H (sp ²): 3057 Alargamiento C=C: 1482 Flexión en el plano C-H: 1029 Flexión fuera del plano: < 800
26	648.210	0.106	3,3-dimetilpentano	Sí	3,3-dimetilpentano	Alargamiento C-H (sp ³): 2966 Flexión C-H: 1467 y 1381
27	651.992	0.328	Ciclohexano (G)	Sí	Ciclohexano	Alargamiento C-H (sp ³): 2934 Flexión C-H: 1453
28	661.592	1.239	2-metilhexano (G)	Sí	2-metilhexano	Alargamiento C-H (sp ³): 2959 Flexión C-H: 1465 y 1381
29	663.360	0.695	2,3-dimetilpentano	Sí	2,3-dimetilpentano	Alargamiento C-H (sp ³): 2966 Flexión C-H: 1465 y 1383
30	666.706	0.113	1,1-dimetilciclopentano	No	Metil tert-amil éter	Alargamiento C-H (sp ³): 2967 Alargamiento O-H: ausente Alargamiento C-O: 1186 y 1096

Tabla XXIX. Identificación por Espectrometría de Infrarrojo (parte 3)

No.	Análisis Detallado de Hidrocarburos			Confirmación y/o identificación		
	Índice	% masa	Compuesto	Confirma	Identifica como	Comentarios
31	671.148	1.397	3-metilhexano (G)	Sí	3-metilhexano	Alargamiento C-H (sp3): 2952 Flexión C-H: 1461
32	678.223	0.177	cis-1,3-dimetilciclopentano	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2952 Flexión C-H: 1450
33	681.430	0.170	trans-1,3-dimetilciclopentano	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2952 Flexión C-H: 1459 + 1104
34	684.615	0.191	trans-1-dimetilciclopentano	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2957 Flexión C-H: 1461
35	686.491	5.934	Desconocido		2,2,4-trimetilpentano	Alargamiento C-H (sp3): 2960 Flexión C-H: 1461 y 1370
36	700.000	1.390	n-heptano (G)	Sí	n-heptano	Alargamiento C-H (sp3): 2935 Flexión C-H: 1462 y 1384
37	716.748	0.435	Metilciclohexano (G)	Sí	Metilciclohexano	Alargamiento C-H (sp3): 2930 Flexión C-H: 1454
38	728.415	0.700	2,5-dimetilhexano	Sí	2,5-dimetilhexano	Alargamiento C-H (sp3): 2960 Flexión C-H: 1467 y 1380
39	730.157	0.828	2,4-dimetilhexano (G)	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2964 Flexión C-H: 1465 y 1380
40	744.660	2.718	Desconocido		2,3,4-trimetilpentano	Alargamiento C-H (sp3): 2967 ¿? 2888 (presente en biblioteca) Flexión C-H: 1467 y 1384
41	748.035	6.485	Tolueno (G)	No	¿Tolueno? + 2,3,3-trimetilpentano	No se registro el espectro al iniciar el pico para verificar el aromático. La parte final presentó Alargamiento C-H (sp3): 2969 Flexión C-H: 1465 y 1380
42	755.240	0.745	2,3-dimetilhexano (G)	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2965 Flexión C-H: 1465 y 1382
43	761.379	0.774	2-metilheptano	Sí	2-metilheptano	Alargamiento C-H (sp3): 2957 Flexión C-H: 1465 y 1381
44	762.905	0.309	4-metilheptano	Sí	4-metilheptano	Alargamiento C-H (sp3): 2961 Flexión C-H: 1463 y 1383
45	764.035	0.083	Desconocido		Desconocido	No se registro el espectro
46	764.582	0.096	Desconocido		Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2968 Flexión C-H: 1463 y 1384
47	769.210	0.733	3-metilheptano (G)	Sí	3-metilheptano	Alargamiento C-H (sp3): 2961 Flexión C-H: 1463 y 1383
48	770.462	0.311	3-etilhexano	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2963 Flexión C-H: 1463 y 1383
49	772.715	0.070	Trans-1,4-dimetilciclohexano	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2925 Flexión C-H: 1456 + 1105
50	781.272	0.602	Desconocido		2,2,5-trimetilpentano	Alargamiento C-H (sp3): 2958 Flexión C-H: 1471 y 1373
51	782.827	0.139	Desconocido		Nafteno	Alargamiento C-H (sp3): 2956
52	785.281	0.082	1-octeno	No	¿Saturado?	Alargamiento C-H (sp3): 2952 Flexión C-H: 1462 y 1383

Tabla XXIX. Identificación por Espectrometría de Infrarrojo (parte 4)

No.	Análisis Detallado de Hidrocarburos			Confirmación y/o identificación		
	Índice	% masa	Compuesto	Confirma	Identifica como	Comentarios
53	786.764	0.094	Desconocido		¿Saturado?	Alargamiento C-H (sp3): 2959 Flexión C-H: 1462 y 1383
54	800.000	1.068	n-octano	Sí		Alargamiento C-H (sp3): 2935 Flexión C-H: 1462 y 1383
55	815.991	0.101	Desconocido	No	Desconocido	No se registro el espectro
56	824.023	0.120	cis-1,2-dmetilciclohexano	No	Desconocido	No se registro el espectro
57	849.981	1.408	Etilbenceno (G)	Sí	Etilbenceno	Alargamiento C-H (sp2): 3068 Alargamiento C=C: 1601 Flexión en el plano C-H: 1032 Flexión fuera del plano: < 800
58	859.325	3.529	m-xileno (G)	Sí	m-xileno	Alargamiento C-H (sp2): 3028 Alargamiento C=C: 1608 Flexión fuera del plano: 767
59	860.437	1.428	p-xileno (G)	Sí	p-xileno	Alargamiento C-H (sp2): 3021 Alargamiento C=C: 1515 Flexión en el plano C-H: 1106 Flexión fuera del plano: 793
60	869.437	0.272	Desconocido		Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2958 Flexión C-H: 1463 y 1382
61	870.453	0.356	2-metiloctano	Sí	2-metiloctano	Alargamiento C-H (sp3): 2936 Flexión C-H: 1464 y 1379
62	875.353	0.071	ctc-1,2,4-trimtilciclohexano	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2934 Flexión C-H: 1464 y 1379
63	876.557	0.425	3-metiloctano	No	Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2934 Flexión C-H: 1463 y 1382
64	880.388	2.097	o-xileno (G)	Sí	o-xileno	Alargamiento C-H (sp2): 3064 Alargamiento C=C: 1594 Flexión en el plano C-H: 1052 Flexión fuera del plano: <800
65	900.000	0.786	n-nonano	Sí	n-nonano	Alargamiento C-H (sp3): 2934 Flexión C-H: 1463 y 1382
66	911.551	0.166	Isopropilbenceno (cumeno)	Sí	Isopropilbenceno	Alargamiento C-H (sp2): 3070 Alargamiento C=C: 1463 (doble) Flexión en el plano C-H: 1600 Flexión fuera del plano: 767
67	930.093	0.090	Desconocido		Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2933 Flexión C-H: 1458
69	939.602	0.163	Desconocido		Saturado	Alargamiento C-H (sp3): 2961 Flexión C-H: 1465 y 1381
70	943.907	0.539	n-propilbenceno	Sí	n-propilbenceno	Alargamiento C-H (sp2): 3069 Alargamiento C=C: 1600 Flexión en el plano C-H: 1034 Flexión fuera del plano: < 800
71	951.771	1.936	1-metil-3-etilbenceno (G)	Sí	1-metil-3-etilbenceno	Alargamiento C-H (sp2): 3028 Alargamiento C=C: 1605 Flexión en el plano C-H: 1058 Flexión fuera del plano: 776

Tabla XXIX. Identificación por Espectrometría de Infrarrojo (parte 5)

No.	Análisis Detallado de Hidrocarburos			Confirmación y/o identificación		
	Índice	% masa	Compuesto	Confirma	Identifica como	Comentarios
72	953.746	0.857	1-metil-4-etilbenceno (G)	Sí	1-metil-4-etilbenceno	Alargamiento C-H (sp ²): 3021 Alargamiento C=C: 1514 Flexión en el plano C-H: 1056 Flexión fuera del plano: 811
73	959.508	0.923	1,3,5-trimetilbenceno (G) + I10	Sí	1,3,5-trimetilbenceno	Alargamiento C-H (sp ²): 3021 Alargamiento C=C: 1605 Flexión en el plano C-H: 1045 Flexión fuera del plano: 833
74	965.220	0.063	Desconocido		Saturado	Alargamiento C-H (sp ³): 2933 Flexión C-H: 1462
75	966.856	0.149	Desconocido		Saturado	Alargamiento C-H (sp ³): 2959 Flexión C-H: 1469 y 1376 (doblete)
76	968.466	1.011	Desconocido		1-metil-2-etilbenceno	Alargamiento C-H (sp ²): 3066 Alargamiento C=C: 1599 Flexión en el plano C-H: 1054 Flexión fuera del plano: <800
77	969.280	0.148	2-metilnonano	Sí	2-metilnonano	Alargamiento C-H (sp ³): 2933 Flexión C-H: 1462
78	975.263	0.180	3-metilnonano	No		No se registro el espectro
79	982.458	2.989	1,2,4-trimetilbenceno + A12	Sí	1,2,4-trimetilbenceno	Alargamiento C-H (sp ²): 3011 Alargamiento C=C: 1504 Flexión en el plano C-H: 1002 Flexión fuera del plano: 804
80	1000.000	0.433	n-decano	Sí	n-decano	Alargamiento C-H (sp ³): 2933 Flexión C-H: 1461 y 1381

Para resaltar el beneficio de aplicar la confirmación por espectrometría de infrarrojo en la Tabla XXX incluye dos reportes por familias, previo y confirmado, para la misma muestra, el primero a partir del ADH con la base "GT02" y el segundo a partir del ADH con una base corregida, "GT03". Por ser compuestos que presentaron coelución, el tolueno y el 2,3-dimetilbutano aparecen en dos renglones.

Tabla XXX. Composición por Familias de una Gasolina Premium

Familia	% masa	
	Previo	Confirmado
Parafinas	12.066	12.066
Isoparafinas	24.975	35.322
Aromáticos	20.595	21.606
Naftenos	2.519	2.406
Olefinas	1.765	2.504
2,3-dimetilbutano	9.488	¿?
Tolueno	6.485	¿?
Tolueno + 2,3,3-trimetilpentano	(*)	6.485
Metil tert-butil éter + 2,3-dimetilbutano	(*)	9.488
MTAE	0.000	0.113
Saturados no en base de datos	0.000	1.066
Desconocidos	22.146	8.944
Hidrocarburos identificados por ADH		73 de 117
Hidrocarburos confirmados		43 de 80
Falsos positivos		4 de 73
Hidrocarburos identificados por infrarrojo		14

(*) señala la coelución

2.6.2 Sistema Acoplado Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Masas.

Relativamente pocos hidrocarburos pudieron ser identificados por su espectro de infrarrojo. Por tanto, para aumentar la información sobre los constituyentes de las gasolinas terminadas y completar una base de datos específica para la caracterización de estas gasolinas se realizó el acoplamiento de la columna cromatográfica a un espectrómetro de masas.

El sistema acoplado gases-masas usado en este experimento fue facilitado por el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. El diseño del equipo es de trampa iónica con ionización externa fabricado por la compañía FINNIGAN MAT³⁵, modelo GCQ, algunas características de este sistema se detallan en la Tabla XXXI.

Según FINNIGAN MAT²³, la combinación de la ionización externa y el analizador cuadrupolo de trampa iónica permiten la obtención de espectros semejantes a los

obtenidos con analizadores de cuadrupolo y un límite de detección bajo. Por tanto, la el sistema Finnigan MAT GCQ prometía ser de utilidad en la confirmación de los hidrocarburos previamente identificados por Índices de Retención Lineales, en el peor de los casos, debido a que la técnica espectrométrica no puede diferenciar entre isómeros para algunos hidrocarburos desconocidos nos daría una idea de la familia a que pertenecen y la masa molecular, dependiendo del tiempo de vida media del ión radical M^+ .

Como todos los sistemas gases-masas, el sistema utilizado cuenta con programas para calibrar el analizador y no permite operar el equipo si no se cumple con una serie de requisitos mínimos, Cabe señalar que los hidrocarburos producen muchos iones radicales similares, por tanto, se puede intuir como preferible crear en el futuro una biblioteca personalizada de espectros que incluya información de los Índices de Retención Lineales, a partir de una gasolina estándar, para que la identificación de los hidrocarburos en una gasolina desconocida sea más exitosa.

El programa de identificación de espectros del sistema GCQ²³ de crea un espectro básico con las 16 líneas espectrales de mayor masa para ubicar al ion molecular y retener las líneas de los iones más importantes en el patrón de fragmentación de cada espectro problema. Este espectro básico es comparado con una base de datos de espectros reducidos. Finalmente, el programa comparará el espectro de masas completo en la base de datos con el espectro completo del compuesto a identificar y asigna una puntuación por cada par de señales que estén presentes en ambos espectros, sin importar la similitud de las intensidades, para emitir una calificación global que indica la similitud entre el espectro problema y los espectros en la biblioteca. Para auxiliar al programa automático de comparación de espectros se estableció como criterio de búsqueda un intervalo de pesos moleculares específico para cada zona del cromatograma.

Como mencionaremos en los siguientes párrafos el programa de identificación puede utilizar tres criterios, “*Purity*”, “*Fit*” y “*Reverse Fit*”, pero la comparación automatizada de espectros debe ser validada por el analista.

Finnigan²³ recomienda ordenar las calificaciones conforme al criterio “*Purity*” si no existe coelución y el sangrado es bajo. Un valor entre 800 y 1000 implica que el espectro problema y el de la biblioteca son muy similares. Una puntuación de 600 puede implicar que el compuesto problema y el que generó el espectro de la biblioteca NIST tienen una estructura muy similar (por ejemplo, un anillo aromático). Por lo general, con una calificación “*Purity*” menor a 700 se considera que la identificación no fue posible.

Cuando existe coelución Finnigan²³ recomienda ordenar las calificaciones conforme al criterio “*Fit*”. Un valor entre 800 y 900 en conjunción con una calificación “*Purity*” de 500 a 600 sugiere que el espectro en biblioteca está presente en el espectro del compuesto problema pero este último contiene otras líneas espectrales. En otras palabras, el espectro problema representa a dos o más compuestos. Una calificación “*Fit*” menor a 700 indica que el espectro de la biblioteca contiene líneas que no están presentes en el espectro del compuesto problema.

Finalmente, cuando existe coelución es posible buscar la presencia del espectro problema en un espectro de la biblioteca, una puntuación alta de acuerdo al criterio “*Reverse Fit*” de 800 a 900, indica que por alguna razón algunos iones radicales no se generaron o bien que el compuesto de interés tiene la estructura principal del compuesto en la biblioteca.

Después de analizar diferentes lotes de gasolina, Premium y la Magna Sin, con una base de datos “GT02”, llegamos a la conclusión que ambas gasolinas contenían el mismo tipo de hidrocarburos, ver cromatogramas en anexo A.1, y que la diferencia fundamental sólo es el contenido de isoparafinas de alto octanaje y de

metil *tert*-butil éter. Por tal motivo, se decidió utilizar una gasolina Magna Sin ya caracterizada para confirmar e identificar los componentes en esta gasolina con el sistema acoplado gases-masas.

Tabla XXXI. Sistema Finnigan MAT GCQ

Sección	Modelo	Características
Inyector	Split/Splitless	La neumática del inyector tiene un control electrónico de presión en un intervalo de 0 a 100 psi. Tiene instalado un sistema para compensación por el efecto del vacío. Se usó un inserto con vidrio Splitter de 4mm DI, con lana de cuarzo.
Interfase	Columna Capilar	CP-Sil PONA CB
Sistema de Vacío		Bomba de difusión enfriada por aire 100 l/s, por un difusor tipo Peltier.
Detector		Ionización: por un filamento Hairpin en una cámara de ionización anterior al analizador de trampa iónica. Posee control independiente de temperatura (100 a 250°C, ± 2 °C). analizador de masas entre 10 y 1000 uma, cuadrupolo e trampa iónica, los barridos pueden realizarse entre .05 y 10 s. La detección de iones positivos o negativos se consigue con un diodo de conversión que le permite aplicar un voltaje de +/- 15 kV.
Control del cromatógrafo, adquisición y manejo de los datos	Programa Finnigan MAT GCQ.	

Para calibrar el flujo de la fase móvil, helio, se utilizaron aire y el gas de un encendedor. La calibración del espectrómetro se realizó con perfluorotributilamina (PFTBA). Las condiciones cromatográficas y del espectrómetro de masas se detallan

en la Tabla XXXII. Todos los espectros problemas se sometieron a la eliminación de los iones presentes en la línea de base del cromatograma antes de compararse con los espectros de la biblioteca NIST²², Tabla XXXIII. Se verificó la existencia de procesos de autoionización, típicos en las trampas iónicas, en los componentes mayoritarios.

Tabla XXXII. Condiciones de la Separación Cromatográfica para el Sistema GCQ

Sección	Parámetro	Magnitud
Inyector	Temperatura	250 °C
	Presión al Inicio de Columna	42.8 psi (He)
	Razón de flujo	22:4
Columna CP-SII PONA CB	Temperatura	Inicio 35 °C por 15min. Calentamiento A: 1 °C/min., hasta 60 °C Isotherma A: 60 °C por 20 min. Calentamiento B: 2 °C/min., hasta 200 °C
	Velocidad Inicial del helio	26.3 cm / s. (cte.)
Detector	Temperatura líneas de transferencia	200 °C
	Temperatura en cámara de ionización	150 °C
	Parámetros del barrido	1 barrido por segundo: a 4.50 min de 15 a 70 uma a 15.00 min de 30 a 100 uma a 30.00 min de 40 a 150 uma a 60.00 min de 50 a 190 uma

En el anexo A.3 se incluyeron algunos espectros de masas de los hidrocarburos en las gasolinas analizadas y en el en el anexo A.4 se presenta el resultado de la calibración del espectrómetro de masas del sistema GCQ de Finnigan.

Tabla XXXIII. Identificación por Espectrometría de Masas, Ionización por Impacto Electrónico (parte 1)

No.	Información preliminar				Información en el espectro				Condición límite (masa uma)	Identificación, nombre, fórmula molecular, o masa molecular	Calificación			
	Índice	%masa	Compuesto	Masa Molecular uma	Familia	Def ion con mayor masa		Del ion base			P	F	R	Posición P
						Masa Uma	Fragmento							
0	0.000	0.000	Aire (27.93 cm/s)	18,28, 32	--									
1	300.000	0.217	n-propano	44	P3		M+	15	27			545	705	565
2	363.868	0.747	isobutano (G)	58	I4		M-15	20	41			675	693	678
3	365.244	0.188	1-buteno	56	O4		M+	30	39			805	864	830
4	400.000	2.822	n-butano (G)	58	P4		M-15	100	41			677	689	697
5	406.134	0.216	trans-2-buteno (G)	56	O4		M+	52	39					
6	408.872	0.048	Desconocido				M-15	55	41					
7	416.210	0.205	cis-2-buteno (G)	56	O4		M+	45	39			851	890	871
8	444.743	0.073	3-metil-1-buteno	70	O5		M+	13	55			897	938	915
9	445.000	0.000	Desconocido				?	100	43					
10	464.841	7.738	isopentano (G)	72	I5		M+	50/3	41			635	657	636
11	465.000	0.000	Desconocido				M+	13	41					
12	483.242	0.173	1-penteno	70	O5		M+	15	55					
13	492.771	0.161	2-metil-1-buteno (G)	70	O5		M+	30	55					
14	500.000	3.759	n-pentano (G)	72	P5		M+	4	41					
15	502.000	0.000	2-metil-1,3-butadieno (G)	68	O5		M+	28	67					
16	504.523	0.466	trans-2-penteno (G)	70	O5		M+	40	55					
17	508.839	0.227	cis-2-penteno (G)	70	O5		M+	30	55					
18	513.312	0.421	2-metil-2-buteno (G)	70	O5		M+	70	55					
19	514.000	0.000	Desconocido				M+	34	67					
20	524.160	0.000	Desconocido				M+	34	67					
21	526.045	0.571	2,2-dimetilbutano (G)	86	I6		M-15		41					
22	542.144	0.077	ciclohexano	68	O5		M+	30	67					
23	544.000	0.000	Desconocido				M-15	8	41					
24	546.860	0.033	4-metil-1-penteno	84	O6		M+	8	41/69					
27	554.126	0.000	2,3-dimetilbutano (coelución)	86	I6		M-15	12	41					
26	554.126	4.097	Metil tert-butil éter (coelución)	86	X		M-15/ M+	100/21	73			851	971	861
25	554.126	0.000	Desconocido (coelución)				M+	3	55					

Tabla XXXIII. Identificación por Espectrometría de Masas, Ionización por Impacto Electrónico (parte 2)

No.	Información preliminar				Información en el espectro				Condición límite (masa) una	Identificación, nombre, fórmula molecular, o masa molecular	Calificación				
	Índice	%masa	Compuesto	Masa Molecular una	Familia	Del ion con mayor masa					Masa Molecular una	P	F	R	Posición P
						Masa una	Fragmento	Abundancia %							
28	559.464	2.506	2-metilpentano (G)	86	16	86	M+	2	41	2-metilpentano	718	738	737		
29	576.785	1.356	3-metilpentano (G)	86	16	86	M+	1	41	3-metilpentano	707	722	713		
30	582.808	0.095	2-etil-1-buteno	84	O6					Ninguno					
31	584.116	0.061	trans-3-hexeno	84	O6					Ninguno					
32	600.000	1.306	n-hexano (G)	86	P6	86	M+	1	41/85	n-hexano	751	768	763	3	
33	603.352	0.148	trans-2-hexeno	84	O6	84	M+	20	41	C6H12 - O6 - (94)					
34	605.081	0.150	2-metilpenteno-2	84	O6	84	M+	35	41	C6H12 - O6 - (84)					
35	606.868	0.000	Desconocido			82	M+	12	67	C6H10 - O6 - (82)					
36	607.627	0.096	Desconocido	84	O6	84	M+	40	41	C6H12 - O6 - (84)					
37	609.274	0.000	Desconocido			82	M+	10	67	C6H10 - O6 - (82)					
38	610.534	0.080	cis-2-hexeno	84	O6	84	M+	15	41	C6H12 - O6 - (84)					
39	615.540	0.151	3-metil-2-penteno	84	O6	84	M+	40	41	C6H12 - O6 - (84)					
40	619.137	0.058	2,2-dimetilpentano	100	17	86	M+	1	41	C7H16 - 17 - (100)					
41	621.205	0.714	metilciclopentano (G)	84	N6	84	M+	1	41	Metilciclopentano	755	774	762	1	
42	624.472	0.409	2,4-dimetilpentano (G)	100	17	85	M-15	2	41	C7H16 - 17 - (100)					
43	641.869	0.120	Desconocido			82	M+	30	67	1-metil-1-ciclopenteno	882	921	886		
44	642.590	0.719	Benceno (G)	78	A6	78	M+	100	78	Benceno	926	970	934	2	
45	648.223	0.063	3,3-dimetilpentano	100	17	85	M-15	9	43	C7H16 - 17 - (100)					
46	652.031	0.284	ciclohexano (G)	84	N6	84	M+	27	41	Ciclohexano	789	847	815		
47	659.966	0.055	Desconocido			98	M+	8	41	C7H14 - O7 - (98)					
48	661.621	0.860	2-metilhexano (G)	100	17	85	M-15	20	41	2-metilhexano	828	837	850		
49	663.392	0.473	2,3-dimetilpentano	100	17	71	M-29	10	41	2,3-dimetilpentano	846	853	856		
50	665.000	0.000	Desconocido			83	M-15	43	55	C7H14 - N7 - (98)					
51	666.649	0.473	Metil tert-amil éter	102	X	87	M-15	20	73	C6H15O (102)					
52	671.168	0.951	3-metilhexano (G)	100	17	85	M-15	1	41	C7H16 - 17 - (100)					
53	675.000	0.000	Desconocido			98	M+	13	55	C7H14 - O7 - (98)					
54	678.265	0.172	cis-1,3-dimetilciclopentano	98	N7	83/98	M+	1	55	cis-1,3-dimetilciclopentano	919	938	927		

Tabla XXXIII. Identificación por Espectrometría de Masas, Ionización por Impacto Electrónico (parte 3)

No.	Información preliminar										Información en el espectro					Condición límite				Calificación		
	Análisis Detallado de Hidrocarburos - FID - GT03										Del ion con mayor masa					Del ion base Masa Molecular uma	Condición (masa) uma	Identificación, nombre, fórmula molecular, familia, o masa molecular	P	R	Posición P	
	Indice	%masa	Compuesto	Masa Molecular uma	Familia	Masa uma	Fragmento/Abundancia %	Masa Molecular uma	Del ion base		Del ion con mayor masa											
56	682.837	0.127	3-etilpentano	100	I7	71	M-29	8	41					C7H16 - I7 - (100)								
57	684.650	0.156	trans-1,2-dimetilciclopentano	98	N7	83/98	M+	2	55					trans-1,2-dimetilciclopentano	917	932	946					
58	686.496	5.225	2,2,4-trimetilpentano (G)	114	I8	71	M-43	2	41					2,2,4-trimetilpentano	843	852	848	1				
59	693.349	0.034	Desconocido			98	M+	25	41					C7H14 - O7 - (98)								
60	697.634	0.130	trans-3-hepteno	98	O7	98	M+	6	81					C7H14 - O7 - (98)								
61	699.500	0.000	Desconocido			96	M+	20	81					C7H12 - O7 - (96)	775	865	849	1				
62	700.000	1.024	n-heptano (G)	100	P7	71/100	M-29/M+	30	41					n-heptano	855	888	864	3				
63	701.626	0.125	Desconocido			98	M+	22	41					C7H14 - O7 - (98)								
64	702.501	0.056	Desconocido			98	M+	22	41					C7H14 - O7 - (98)								
65	703.977	0.068	trans-2-hepteno	98	O7	98	M+	15	41					2-hepteno	866	889	869					
66	705.000	0.000	Desconocido			98	M+	60	41					C7H14 - O7 - (98)								
67	708.010	0.123	Desconocido			98	M+	30	81					C7H14 - O7 - (98)								
68	710.941	0.038	cis-2-hepteno	98	O7	98	M+	33	55					2-hepteno	850	869	864					
69	716.035	0.080	Desconocido			98	M+	1	55					C7H14 - O7 - (98)								
70	716.737	0.467	metilciclohexano (G)	98	N7	98	M+	10	55					Metilciclohexano	867	870	873					
71	718.979	0.000	Desconocido			98	M+	2	41					C7H14 - O7 - (98)								
72	719.488	0.075	Desconocido			98	M+	1	41					C7H14 - O7 - (98)								
73	722.700	0.000	Desconocido			96	M+	10	95					C7H12 - O7 - (96)								
74	727.155	0.147	etilciclopentano	98	N7	83	M-15	12	41					Etilciclopentano	776	797	833	1				
75	728.373	0.582	2,5-dimetilhexano	114	I8	99	M-15	5	57					2,5-dimetilhexano	725	761	807	3				
76	729.261	0.262	2,2,3-trimetilpentano	114	I8	81	7	25	41					Ninguno								
77	730.107	0.714	2,4-dimetilhexano (G)	114	I8	85	M-29	15	41					2,4-dimetilhexano	796	813	911	1				
78	735.187	0.083	cis-1,2,4-trimetilciclopentano	112	N8	97	M-15	5	55					cis-1,2,4-trimetilciclopentano	854	875	926	1				
79	736.514	0.000	Desconocido			85	M-15	20	43					C7H16 - I7 - (100)								
80	741.965	0.045	cis-1,2,3-trimetilciclopentano	112	N8	97	M-15	10	55					C8H16 - N8 - (112)								
81	744.573	2.790	2,3,4-trimetilpentano (G)	114	I8	71	M-43	30	43					2,3,4-trimetilpentano	771	803	880	2				
82	747.443	0.000	Desconocido			96	M+	30	67					C7H12 - O7 - (96)								
83	747.926	5.650	Tolueno (G)	92	A7	92	M+	50	91					Tolueno	920	937	959	3				

Tabla XXXIII. Identificación por Espectrometría de Masas, Ionización por Impacto Electrónico (parte 4)

No.	Información preliminar										Información en el espectro					Calificación			
	Análisis Detallado de Hidrocarburos - FID - GT03					Del ion con mayor masa					Del ion base	Condición límite (masa)	Identificación, nombre, fórmula molecular, familia, o masa molecular	P	F	R	Posición P		
	Indice	%masa	Compuesto	Masa Molecular	Familia	Masa	Fragmento	Abundancia	Masa Molecular	Masa									
84	748.434	1.873	2,3,3-trimetilpentano (G)	114	I8	85	M-29	10	43	114, 128	2,3,3-trimetilpentano	802	810	895	1				
85	755.162	0.701	2,3-dimetilhexano (G)	114	I8	71	M-43	55	95	114	2,3-dimetilhexano	732	764	833	4				
86	761.310	0.633	2-metilheptano	114	I8	99	M-15	1	57	114	2-metilheptano	763	782	812	2				
87	762.836	0.250	4-metilheptano	114	I8						Ninguno								
88	769.162	0.599	3-metilheptano (G)	114	I8	85	M-29	12	43	114	Metilheptano	750	797	817	3				
89	770.445	0.275	3-etilhexano	114	I8	112	M+	20	97	112	C8H16 - N8 - (112)	841	866	899					
90	771.455	0.039	oct-1,2,4-trimetilciclopentano	112	N8						Ninguno								
91	772.680	0.073	trans-1,4-dimetilciclohexano	112	N8						Ninguno								
92	781.250	0.447	2,2,5-trimetilhexano	128	I9	71	M-57		41	114, 128	2,2,5-trimetilhexano	677	722	801	8				
93	782.819	0.114	SATURADO		I	83	M-29	35	55		C8H16 - N8 - (112)	778	874	823	1				
94	785.255	0.094	SATURADO		I				55		C8H16 - N8 - (112)								
95	786.766	0.088	SATURADO		I	83	M-29	50	55	112, 126	C8H16 - N8 - (112)								
96	789.253	0.032	1-etil-1-metilciclopentano	112	N8						Ninguno								
97	791.789	0.040	Desconocido			112	M+	10	97		C8H16 - N8 - (112)								
98	792.506	0.117	trans-1,2-dimetilciclohexano	112	N8						Ninguno								
99	800.000	0.935	n-octano	114	P8	85	M-29	35	41	114	n-octano		812	831	880	2			
100	800.964	0.094	Desconocido			112	M+				C8H16 - N8 - (112)								
101	803.443	0.040	trans-2-octeno	112	O8						C8H14 - O8 - (110)								
102	805.470	0.054	Desconocido								C8H16 - N8 - (112)								
103	816.110	0.094	Desconocido			85	M-43	25	41	128	C9H20 - I9 - (126)								
104	824.200	0.123	cis-1,2-dimetilciclohexano	112	N8	85	M-43	25	41	128	C9H20 - I9 - (126)								
105	829.918	0.225	Desconocido								C8H16 + C9H18								
106	836.077	0.070	Desconocido								C8H16 + C9H18								
107	839.105	0.198	(+2 I9 +N09)	128+126	I	71	M-57	10	57	128, 130	3,5-dimetilheptano	743	791	822	2				
108	850.202	1.655	etilbenceno (G)	106	A8	106	M+	40	91	106	Etilbenceno	951	960	978	1				
109	853.359	0.042	cit-1,2,4-trimetilciclohexano	126	N9						C8H16 + C9H18								
110	859.443	3.479	m-xileno (G)	106	A8	106	M+		91	106	Xileno	949	963	968	1				
111	860.556	1.442	p-xileno (G)	106	A8	106	M+		91	106	Xileno								

Tabla XXXIII. Identificación por Espectrometría de Masas, Ionización por Impacto Electrónico (parte 5)

No.	Información preliminar										Información en el espectro					Calificación					
	Análisis Detallado de Hidrocarburos - FID - GT03										Del ion con mayor masa					Condición límite (masa)	Identificación, nombre, fórmula molecular, familia, o masa molecular	P	F	R	Posición P
	Indice	%masa	Compuesto	Masa Molecular	Familia	Masa	Fragmento/Abundancia	Masa Molecular	Del ion base	Del ion con mayor masa	Del ion base										
112	861.729	0.181	2,3-dimetilheptano	128	I9	85, 109	?	10,8	41	uma	2,3-dimetilheptano	655	750	701	6						
113	869.523	0.282	Saturado		I						C8H16 - N8 - (112)										
114	870.523	0.361	2-metilciclohexano	128	I9	99	?	5	57		C8H16 - N8 - (112)										
115	875.391	0.078	cis-1,2,4-trimetilciclohexano	126	N9	99					Ninguno										
116	876.607	0.423	3-metilciclohexano	128	I9	99	M-29	3	57	126, 128	C9H20 - I9 - (128)										
117	880.415	2.060	o-xileno (G)	106	A8	106	M+	40	91	106	Xileno	783	931	830	1						
118	900.000	0.748	n-nonano	128	P9						Ninguno										
119	903.348	0.103	trans-2-noneno	126	O9						Ninguno										
120	911.565	0.199	isopropilbenceno	120	A9	120	M+	30	105	120	isopropilbenceno	935	948	964	1						
121	943.924	0.822	n-propilbenceno	120	A9	120	M+	40	91	120	propilbenceno	948	961	977	1						
122	951.776	2.682	1-metil-3-etilbenceno (G)	120	A9	120	M+	35	105	120	1-metil-3-etilbenceno	909	930	943	3						
123	953.773	1.207	1-metil-4-etilbenceno (G)	120	A9	120	M+	40	105	120	1-metil-4-etilbenceno	911	927	948	2						
124	959.517	1.271	1,3,5-trimetilbenceno (G)	120	A9	120	M+	50	105	120	1,3,5-trimetilbenceno	932	948	961	3						
125	968.491	1.103	1-metil-2-etilbenceno (G)	120	A9	120	M+	40	105	120	1-metil-2-etilbenceno	868	919	915	1						
126	969.239	0.224	2-metilnonano	142	I10	99	M-43	15	57	130, 142	C10H22 - I10 - (142)										
127	975.255	0.230	3-metilnonano	142	I10	113	M-29	12	57	142, 144	C10H22 - I10 - (142)										
128	982.478	4.161	1,2,4-trimetilbenceno (G)	134, 120	A9	120	M+	45	105	120	1,2,4-trimetilbenceno	939	961	965	1						
129	986.812	0.050	isobutildiclohexano	140	N10						Ninguno										
130	996.253	0.088	isobutilbenceno (+ N10)	134, 140	A10	134	M+		91	134	isobutilbenceno	795	902	873							
131	998.564	0.091	sec-butilbenceno	134	A10	134	M+	30	105	134	metilpropilbenceno	858	922	901							
132	1000.000	0.503	n-decano	142	P10						Ninguno										
133	1007.982	0.927	Desconocido			120	M+	50	105	120	C9H12 - A9 - (120)	936	957	964							
134	1009.787	0.130	1-metil-3-isopropilbenceno	134	A10	134	M+	30	119	134	1-metil-3-isopropilbenceno	893	913	930							
135	1026.717	0.121	1-metil-2-isopropilbenceno	134	A10						Ninguno										
136	1037.838	0.046	isoparafina de alquilado		J	134	M+	80	105	134	C10H14 - A10 - (134)										
137	1038.861	0.346	Desconocido			134	M+		105		C10H14 - A10 - (134)	903	950	937							
138	1041.645	0.927	1-metil-3-n-propilbenceno	134	A10	134	M+	50	105	134	1-metil-3-n-propilbenceno	887	936	926	1						
139	1045.578	0.443	1-metil-4-n-propilbenceno	134	A10	134	M+	50	105	134	Diethylbenceno	897	940	910	1						

Tabla XXXIII. Identificación por Espectrometría de Masas, Ionización por Impacto Electrónico (parte 6)

No.	Información preliminar				Información en el espectro				Condición límite (masa)	Identificación, nombre, fórmula molecular, familia, o masa molecular	Calificación				
	Análisis Detallado de Hidrocarburos · FID · GT03				Del ion con mayor masa						P	F	R	Posición P	
	Índice	%masa	Compuesto	Masa Molecular uma	Familia	Masa uma	Fragmento	Abundancia %							Masa Molecular uma
140	1046.625	0.222	1,3-dietilbenceno	134	A10	134	M+	40	105	134	C10H14 - A10 - (134)	835	908	913	
141	1048.522	0.667	1,3-dimetil-5-etilbenceno	134	A10	134	M+	50	119	134	1,3-dimetil-5-etilbenceno	929	947	948	1
142	1051.029	0.054	1,2-dietilbenceno	134	A10	134	M+	45	105	134	1,2-dietilbenceno	871	951	896	1
143	1057.343	0.279	isoparafina de alquilado	134	J	134	M+	45	105		C10H14 - A10 - (134)				
144	1060.380	0.078	isoparafina de alquilado	134	J	136	M+	30	121	136	C10H16 A10 - (136)				
145	1061.932	0.255	isoparafina de alquilado	134	J	113	M-29	2	57		C10H22 - H0 - (142)				
146	1064.094	0.088	Desconocido			113	M-29	2	71		C10H22 - H0 - (142)				
147	1067.407	0.537	1,4-dimetil-2-etilbenceno	134	A10	134	M+	50	119	134	1,4-dimetil-2-etilbenceno	923	935	960	5
148	1069.143	0.594	Desconocido			134	M+	40	119	134	C10H14 - A10 - (134)				
149	1073.744	0.083	Desconocido			132	M+	40	117		C10H12 - A10 - (132)				
150	1074.882	0.968	1,2-dimetil-4-etilbenceno	134	A10	134	M+	50	119	134	1,2-dimetil-4-etilbenceno	912	934	949	4
151	1080.782	0.072	1,3-dimetil-2-etilbenceno	134	A10						Ninguno				
152	1089.868	0.060	Desconocido			148	M+			136	C11H16 - A11 - (148)	867	917	920	
153	1091.409	0.758	isoparafina de alquilado		J	136	M+	30	85,121	136	C10H16 - A10 - (136)	877	884	931	1
154	1092.069	0.000	Desconocido			148	M+	70	105	136,148	C11H16 - A11 - (148)	867	917	920	1
155	1094.031	0.231	1,2-dimetil-3-etilbenceno	134	A10	134	M+	50	119	134	C10H14 - A10 - (134)	835	926	869	1
156	1100.000	0.213	n-undecano	156	P11	156	M+		57	156	n-undecano				
157	1106.313	0.385	1,2,4,5-tetrametilbenceno	134	A10	134	M+	50	119	134	1,2,4,5-tetrametilbenceno	931	940	971	2
158	1110.078	0.554	Desconocido			134	M+	50	119	134	C10H14 - A10 - (134)	946	964	966	1
159	1111.000	0.000	Desconocido			146	M+	20	131		C11H14 - A11 - (146)				
160	1128.667	0.452	Desconocido			148	M+	10	117	148	C11H16 - A11 - (148)				
161	1132.811	0.089	Desconocido			148	M+	90	119	148	C11H16 - A11 - (148)	933	960	946	1
162	1135.932	0.104	Desconocido			148	M+	80	119	148	C11H16 - A11 - (148)				
163	1137.122	0.129	Desconocido			148	M+		117	148	C11H16 - A11 - (148)	792	857	849	
164	1139.432	0.430	Desconocido			132	M+	50	117		C10H12 - A10 - (132)				
165	1143.000	0.000	Desconocido			134	M+	50	119		C10H14 - A10 - (134)				
166	1143.785	0.292	Desconocido			134	M+	50	119		C10H14 - A10 - (134)				
167	1144.000	0.000	Desconocido			148	M+	95	106	148	C11H16 - A11 - (148)	775	834	823	

Tabla XXXIII. Identificación por Espectrometría de Masas, Ionización por Impacto Electrónico (parte 7)

No.	Información preliminar										Información en el espectro			Condición límite (masa) uma	Identificación, nombre, fórmula molecular, familia, masa molecular	Calificación		
	Análisis Detallado de Hidrocarburos - FID - GT03					Del ion con mayor masa		Del ion base		P	F	R	Posición P					
	Indice	%masa	Compuesto	Masa Molecular uma	Familia	Masa	Fragmento	Abundancia %	Masa Molecular uma							Masa		
168	1148.026	0.051	n-pentilbenceno?	148	A11	148	M+	70	104	C11H16 - A11 - (148)								
169	1150.210	0.184	Desconocido			148	M+	50	105	C11H16 - A11 - (148)			789	743				
170	1153.164	0.174	Desconocido			148	M+	50	119	C11H16 - A11 - (148)			946	965	962	1		
171	1157.587	0.091	Desconocido			148	M+	40	119	C11H16 - A11 - (148)			886	908	899			
172	1159.365	0.132	Desconocido			148	M+	90	105	C11H16 - A11 - (148)			877	902	902			
173	1166.447	0.194	Desconocido			148	M+	50	119	C11H16 - A11 - (148)			871	917	890			
174	1170.045	0.580	Desconocido			128	M+	100	128	C10H8 - A10 - (128)			952	977	962	1		
175	1173.152	0.046	Desconocido			134	M+	100	134	C8H6S - A8S - (134)			873	903	886	4		
176	1175.014	0.120	isoparafina de alquilado		J	146	M+	50	131	C11H14 - A11 - (146)			833	925	875			
177	1179.143	0.163	Desconocido			146	M+	40	131	C11H14 - A11 - (146)			894	928	937			
178	1180.935	0.077	Desconocido			146	M+	40	131	C11H14 - A11 - (146)			879	937	910			
179	1184.421	0.047	Desconocido			148	M+	40	119	C11H16 - A11 - (148)								
180	1186.000	0.000	Desconocido			146	M+	40	131	C11H14 - A11 - (146)			905	940	938			
181	1189.306	0.258	Desconocido			148	M+	30	133	C11H16 - A11 - (148)			852	957	867			
182	1191.000	0.000	Desconocido			148	M+	30	133	C11H16 - A11 - (148)			877	957	893			
183	1191.167	0.000	Desconocido			148	M+	50	133	C11H16 - A11 - (148)								
184	1192.000	0.082	Desconocido			148	M+	50	133	C11H16 - A11 - (148)			867	917	920			
185	1200.000	0.201	n-dodecano		P12	170	M+	4	57	n-dodecano			690	718	926			
186	1217.113	0.077	Desconocido			162	M+	80	133	C12H18 - A12 - (162)			715	835	813			
187	1224.049	0.066	Desconocido			146	M+	80	117	C11H14 - A11 - (146)								
188	1226.319	0.069	Desconocido			146	M+	50	117	C11H14 - A11 - (146)								
189	1242.947	0.165	Desconocido			146	M+	50		C11H14 - A11 - (146)								
190	1256.865	0.056	Desconocido			146	M+	60		C11H14 - A11 - (146)								
191	1275.184	0.096	Desconocido			162	M+	15		C12H18 - A12 - (162)								
192	1300.000	0.174	n-tridecano		P13	184				n-tridecano								
193	1400.000	0.119	n-tetradecano		P14	198			57	n-tetradecano			696	752	886	1		

Tabla XXXIV. Composición de una Gasolina Magna Sin, por Familias, ADH con Base Previa "GT03" y Base Confirmada "GTO4", por Espectrometría de Masas

Familia	% masa	
	Previo	Confirmado
Parafinas	12.021	12.021
Isoparafinas	31.626	31.797
Aromáticos	31.437	39.324
Naftenos	2.772	4.346
Olefinas	3.398	4.065
Saturados	2.312	0.000
Desconocidos	11.865	
Notas		
2,3-dimetilbutano	< 0.03	< 0.03
Tolueno	5.65	5.65
2,3,3-trimetilpentano	1.873	1.873
Metil tert-butil éter	4.097	4.097
Metil tert-amil éter	0.473	0.473
Hidrocarburos identificados por ADH		120 de 237
Hidrocarburos confirmados		57 de 120
Falsos positivos		8 de 124
Fórmula molecular por espectrometría de masas		110

2.7 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de Alquilación de Isoparafinas con Olefinas Ligeras y su Confirmación por Espectrometría de Infrarrojo.

Como parte de las tareas de implantación del Análisis de Detallado de Hidrocarburos en el LIP se analizaron muestras de alquilados obtenidos en una refinería de PEMEX, usando tanto el detector de ionización en llama como el espectrómetro infrarrojo. Las condiciones de trabajo para las separaciones están detalladas en las Tablas XX y XXVIII.

Tabla XXXV. ADH de un Alquilado Industrial y Confirmación por Infrarrojo

Pico No.	Tiempo de Retención	Indice de Retención	Diferencia Indices	Hidrocarburo Ventana 0.3	% masa	Confirmación
2	7.38	400.0000	0.0000	n-butano	0.99	Sí
3	8.56	464.8950	0.0678	Isopentano	1.68	Sí
5	11.73	555.0450	0.2015	2,3-dimetilbutano	0.48	Isoparafina
8	16.09	624.4360	-0.0048	2,4-dimetilpentano	0.64	Sí
9	19.73	663.3570	0.0005	2,3-dimetilpentano	1.16	Sí
10	21.90	686.4670	-0.0759	2,2,4-trimetilpentano	21.30	Sí
12	27.10	728.4300	-0.0058	2,5-dimetilhexano	4.47	Sí
13	27.23	729.3250	0.0051	2,2,3-trimetilpentano	0.68	No
14	27.34	730.1840	0.0070	2,4-dimetilhexano	4.97	Sí
15	29.35	744.6910	-0.0015	2,3,4-trimetilpentano	16.74	Sí
16	29.90	748.6110	0.0256	2,3,3-trimetilpentano	8.79	Sí
17	30.82	755.2800	0.0237	2,3-dimetilhexano	4.62	Sí
22	34.43	781.2990	-0.0038	2,2,5-trimetilhexano	4.74	Sí
24	39.98	815.9150	-0.0900	2,3,5-trimetilhexano	0.77	Isoparafina
27	52.61	883.7150	-0.0364	Isoparafina D5134	0.60	Isoparafina
28	53.65	889.2830	-0.0314	Isoparafina D5134	0.48	Isoparafina
32	59.80	935.1940	0.0941	Isoparafina D5134	0.43	Isoparafina
33	63.66	967.8590	0.1013	Isoparafina D5134	4.21	Isoparafina
35	65.02	979.3370	-0.0651	Isoparafina D5134	1.14	Isoparafina
38	66.83	994.6710	-0.0366	Isoparafina D5134	0.70	Isoparafina
42	70.12	1030.4950	-0.0603	Isoparafina D5134	2.78	Isoparafina
43	70.75	1037.7600	-0.0894	isoparafina D5134 + C10H14	1.03	Isoparafina
44	71.15	1042.2820	0.1627	Isoparafina D5134	1.45	Isoparafina
45	71.48	1046.0810	0.0806	Isoparafina D5134	0.91	Isoparafina
49	72.85	1061.8270	-0.0619	Isoparafina I10 D5134	2.50	Isoparafina
52	73.55	1069.8730	-0.0043	Isoparafina D5134	1.82	Isoparafina
53	74.63	1082.2560	-0.0457	Isoparafina D5134	1.80	Isoparafina

La identificación conseguida con respecto a una base de datos identificada como "AI02", por Índices de Retención Lineales, para los 28 compuestos mayoritarios se presentan en la Tabla XXXV, también aquí se incluye el resumen de la confirmación por espectrometría de infrarrojo.

Se confirmó la ausencia de aromáticos, como lo señala la Tabla XXXV, sólo se registraron espectros de parafinas saturadas en los picos analizados. La Tabla XXXVI presenta un reporte de la composición del alquilado industrial por familias, sin corregir los falsos positivos descubiertos por el espectro infrarrojo.

Tabla XXXVI. Composición de un Alquilado Industrial, por Familias

Familia	% masa	# hidrocarburos
Parafina	0.99	1
Isoparafina	93.19	40
Aromático	1.90	5
Nafteno	0.40	3
Olefina	0.31	1
Ausentes (en base de datos)	3.21	11
Notas		
Ventana		0.2
Hidrocarburos verificados		50
Falsos positivos (aromáticos)		5 de 61

2.8 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de Alquilación de Benceno con Propileno y Determinación de Fórmula Molecular por Espectrometría de Masas.

En el Laboratorio de Investigación de Procesos de la Facultad de Química de la UNAM se experimentan diferentes condiciones de reacción para la alquilación del benceno con propileno. A continuación presentamos los resultados obtenidos al aplicar el Análisis de Detallado de Hidrocarburos en la muestra, "ALF1", obtenida por este proceso de alquilación. La confirmación del ADH para los hidrocarburos eluidos entre el *n*-nonano y el *n*-tetradecano se realizó por espectrometría de masas. Las dos condiciones cromatográficas usadas son las detalladas en las Tablas XX y XXXIII.

Tabla XXXVII. ADH de un Alquilado y Asignación de Fórmula Molecular por Espectrometría de Masa, (parte 1)

Pico No	Tiempo de Retención	Indice de Retención	Diferencia Indices	Hidrocarburo	% masa	Confirmación y Observaciones
1	6.717	304.510	-----	No identificado	>0	Propileno, reactivo.
2	7.331	400.000	0.000	n-butano	0.000	Referencia
3	9.131	493.216	0.443	2-metil-1-buteno	0.062	
4	9.262	500.000	0.000	n-pentano	0.000	Referencia
5	9.472	504.513	-0.008	trans-2-penteno	0.048	
6	9.881	513.303	0.006	metil-2-buteno	0.204	
7	11.86	555.835	-----	No identificado	0.135	?
8	12.028	559.445	-0.027	2-metilpentano	0.212	
9	12.073	560.413	-----	No identificado	0.096	?
10	12.825	576.574	-0.143	3-metilpentano	0.101	
11	13.105	582.592	-0.127	¿Metil-1-penteno?	0.193	
12	13.915	600.000	0.000	n-hexano	0.000	Referencia
13	14.037	601.295	-0.044	C6H12 – olefina	0.069	
14	14.227	603.312	-0.042	trans-2-hexeno	0.157	
15	14.39	605.042	-0.053	2-metilpenteno-2	0.427	
16	14.629	607.580	-0.049	Metilciclopenteno	0.239	
17	14.903	610.488	-0.050	cis-2-hexeno	0.084	
18	15.372	615.467	-0.054	C6H12 – olefina	0.429	
19	16.237	624.650	0.209	2,4-dimetilpentano	0.219	
20	18.038	643.769	-----	No identificado	54.906	Benceno, reactivo, 642.495, en BD*.
21	19.705	661.465	-0.132	2-metilhexano	0.081	
22	22.05	686.359	-0.184	2,2,4-trimetilpentano	0.056	
23	23.335	700.000	0.000	n-heptano	0.000	Referencia
24	23.545	701.505	-0.133	Olefina, O7	0.102	
25	24.416	707.746	-0.303	Olefina, O7	0.064	
26	24.902	711.228	0.299	cis-2-hepteno	0.067	
27	29.991	747.693	0.250	Diolefina, O7	0.055	
28	37.291	800.000	0.000	n-octano	0.000	Referencia
29	44.499	838.732	-0.085	1,1,4-trimetilciclohexano	0.050	
30	46.571	849.866	-0.083	Etilbenceno	0.191	
31	50.35	870.172	-0.249	N8 + 2-metiloctano	0.047	

*BD = base de datos

Tabla XXXVII. ADH de un Alquilado y Asignación de Fórmula Molecular por Espectrometría de Masa, (parte 2)

Pico No	Tiempo de Retención	Índice de Retención	Diferencia Índices	Hidrocarburo	% masa	Confirmación y Observaciones
32	55.901	900.000	0.000	n-nonano	0.000	
33	57.402	912.756	0.156	cis-2-noneno	27.599	Cumeno, producto, 911.318, en BD*.
34	61.017	943.477	-0.430	n-propilbenceno	0.497	
35	62.848	959.038	-0.474	1,3,5-trimetilbenceno	0.048	
36	63.902	967.995	0.237	Isoparafina D5134	0.068	A9 - C9H12
37	65.502	981.593	-0.479	Isoparafina D5134	0.239	C9H12 +C10H14
38	67.447	998.122	-0.359	sec-butilbenceno	0.264	A9 - C9H12
39	67.668	1000.000	0.000	n-decano	0.000	Referencia
40	74.122	1074.201	-----	No identificado	0.068	A9 - C9H12
41	75.66	1091.883	0.456	C10H16 - aromático	0.080	A11 - C11H16
42	75.735	1092.745	-----	No identificado	0.139	A11 - C11H16
43	76.366	1100.000	0.000	n-undecano,	0.000	Referencia
44	76.622	1103.578	-----	No identificado	0.071	A10 - C11H14
45	77.035	1109.349	-----	No identificado	0.056	A11 - C11H16
46	79.59	1145.053	-----	No identificado	6.478	Diisopropilbenceno, producto
47	79.729	1146.995	-----	No identificado	0.084	A12 - C12H18
48	80.248	1154.248	-----	No identificado	0.147	A12 - C12H18
49	80.994	1164.673	-----	No identificado	3.352	Diisopropilbenceno, producto
50	81.241	1168.125	-0.249	t-1-butil-3,5-dimetilbenceno	0.098	A12 - C12H18
51	81.512	1171.912	-----	No identificado	0.098	A13 - C13H18
52	82.12	1180.408	-0.477	A11 C11H14	0.228	A12
53	82.276	1182.588	-----	No identificado	0.075	A12
54	82.775	1189.561	0.079	A11 C11H14	0.154	A12 - C12H18
55	83.192	1195.388	-----	No identificado	0.115	A12 - C12H18
56	83.522	1200.000	0.000	n-dodecano	0.000	Referencia + aromático
57	84.947	1222.734	-----	No identificado	0.120	A13 - C13H20
58	86.524	1247.894	-----	No identificado	0.062	A13 - C13H20
59	89.79	1300.000	0.000	n-tridecano	0.000	Referencia
60	91.339	1327.204	-----	No identificado	0.641	A15 - C15H24
61	92.617	1349.649	-----	No identificado	0.204	A15 - C15H24
62	93.571	1366.403	-----	No identificado	0.050	Aromático
63	94.849	1388.848	-----	No identificado	0.072	A15 - C15H24
64	95.484	1400.000	0.000	n-tetradecano	0.000	Referencia
65	96.246	1414.435	-----	No identificado	0.062	A12 - C12H12
66	99.79	1481.568	-----	No identificado	0.540	Aromático
67	100.763	1500.000	0.000	n-pentadecano	0.000	Referencia

El cromatograma para el Análisis Detallado de Hidrocarburos se procesó con la información de retención contenida en la base de datos "GT03". El reporte se presenta en la Tabla XXXVII, sin corregir los falsos positivos detectados por espectrometría de masas. En la Tabla XXXVIII se presenta la comparación de los resultados por familias obtenidos con una base de datos preliminar "GT03" y una base de datos específica, "ALF01", construida después de la confirmación por espectrometría de masas.

Tabla XXXVIII. Composición de un Alquilado de Laboratorio, por Familias, ADH con Dos Bases de Datos

Familia	% masa	
	Según GT03 (previo)	Según ALF01 (final)
Parafinas	0.000	0.000
Isoparafinas	1.179	0.715
Aromáticos	1.560	96.805
Naftenos	0.096	0.288
Olefinas	29.596	1.961
Ausentes (en base de datos)	65.571	0.230
Notas		
Hidrocarburos identificados previamente por ADH, ventana de 0.5.	44 de 67	
Falsos positivos.	7 de 67	
Hidrocarburos identificados por espectrometría de masas.	21 de 23	
Hidrocarburos identificados con ALF01 por ADH, ventana de 0.5.	58 de 67	

2.9 Análisis Detallado de Hidrocarburos en el Proceso de Reformación.

En la Facultad de Química de la UNAM se desarrollan modelos para la simulación del proceso de reformación, por tanto, en el Laboratorio de Investigación de Procesos de esta facultad se utilizó Análisis Detallado de Hidrocarburos en las mezclas de alimentación y en las de los productos. Las condiciones cromatográficas usadas con estas mezclas están registradas en la Tabla XX.

2.9.1 Construcción de Bases de Datos Específicas.

Para analizar una mezcla compleja como la nafta desulfurada fue necesario construir una base de datos específica para este tipo de mezcla (ND01). Por lo tanto, se adquirió una mezcla de referencia que contiene más de 350 hidrocarburos, 53 de ellos son desconocidos por el fabricante de la mezcla. Los Índices de Retención Lineales para los treinta hidrocarburos mayoritarios se presentan en la Tabla XXXIX. Con las condiciones ensayadas se registraron 272 picos para 291 hidrocarburos. La base de datos "ND01" incluye 15 parafinas, 36 isoparafinas, 35 aromáticos, 106 naftenos, 10 desconocidos y 36 coeluciones denominadas "I+N", todos con concentración superior a 0.4% área. Adicionalmente a las 36 coeluciones se presentó la coelución de una parafina con un nafteno, 3 isoparafinas con naftenos, doce aromáticos con naftenos y un aromático con una isoparafina. La comparación entre la composición medida, por la integración de 245 picos cromatográficos y la reportada en el certificado de la nafta estándar se presenta en la Tabla XL.

Un reformado es una mezcla sencilla en comparación con la nafta. Su composición es muy diferente a la de una gasolina terminada o a la de una nafta. Con la finalidad de reducir el número de falsos positivos también se construyó una base de datos específica para los reformados. La mezcla estándar de reformado contenía 259 hidrocarburos, 97 de ellos señalados como desconocidos. Los Índices de Retención Lineales para los treinta compuestos mayoritarios se presenta en la Tabla XLI.

Con las condiciones ensayadas se separaron 189 picos. En la base de datos específica para reformados se incluyeron 13 parafinas, 39 isoparafinas, 53 aromáticos, 15 naftenos y 38 desconocidos con concentración superior a 0.4% área. Se presentó la coelución de 3 parafinas con aromáticos. Es de esperar que cuando la planta reformadora opera con buena eficiencia no deben existir naftenos o isoparafinas que coeluyan con los aromáticos.

Tabla XXXIX Base de Datos Específica para Naftas "ND01", Mayoritarios

Pico No	Indice de Retención	Hidrocarburo	% área	Familia	Factor de Respuesta
22	700.000	n-heptano	1.047	1	1.000
23	716.892	Metilciclohexano	1.613	4	0.980
41	771.171	c-1,4-dimetilciclohexano	1.057	4	0.980
49	800.000	n-octano + 2,3-dimetilciclohexano	2.834	1	0.997
59	826.446	N8 o I9	1.269	4	0.980
62	831.890	Nafteno	0.968	4	0.980
73	855.618	m-xileno	1.382	3	0.927
84	874.481	3-metiloctano + N	1.266	5	0.980
88	878.598	o-xileno + nafteno	0.920	3	0.927
92	885.237	N9	1.155	4	0.980
99	900.000	n-nonano	7.585	1	0.996
100	901.770	N9+N10	0.920	4	0.980
105	914.115	I + N	0.881	5	0.980
112	929.062	I + N	2.199	5	0.980
117	939.311	I10	2.072	2	0.994
122	946.562	I10	1.239	2	0.994
124	951.391	1-metil-3-etilbenceno +I10	1.506	3	0.933
127	956.666	I + N	0.980	5	0.980
128	959.063	1,3,5-trimetilbenceno+ (I o N)	1.620	3	0.933
134	966.542	I10	1.537	2	0.994
136	968.963	I10	1.191	2	0.994
141	974.877	I + N	1.281	5	0.980
145	981.874	1,2,4-trimetilbenceno	2.621	3	0.933
146	982.982	N10	0.879	4	0.980
147	985.307	N10	1.114	4	0.980
158	1000.000	n-decano	8.948	1	0.994
161	1006.535	1,2,3-trimetilbenceno+ naftenos	1.065	3	0.933
170	1026.123	Nafteno	2.036	4	0.980
173	1031.442	Nafteno	1.204	4	0.980
212	1100.000	n-undecano	2.133	1	0.992

Tabla XL. Composición de una Nafta Estándar, por Familias

Familia	%área		% error
	Experimental	Certificada	
Parafinas Totales	50.604	50.48	-0.246
Aromáticos	16.921	12.79	-32.299
Naftenos	31.554	35.79	11.836
desconocidos	0.883	0.78	-13.205
Ausentes en base de datos	0.035		

Tabla XLI. Base de Datos Específica para Reformados "R01", Fragmento

Pico No.	Tiempo de Retención	Indice de Retención	Hidrocarburo	% masa
9	5.471	464.828	Isopentano	1.817
12	5.860	500.000	n-pentano	1.147
16	6.594	525.504	2,2-dimetilbutano	0.473
19	7.420	554.204	2,3-dimetilbutano	0.453
20	7.548	558.652	2-metilpentano	2.265
21	8.051	576.129	3-metilpentano	1.767
24	8.738	600.000	n-hexano	2.476
35	10.009	620.846	Metilciclopentano	0.517
39	11.342	642.710	Benceno	5.796
44	12.507	661.817	2-metilhexano	2.076
45	12.604	663.408	2,3-dimetilpentano	0.757
47	13.074	671.117	3-metilhexano	2.581
57	14.835	700.000	n-heptano	2.122
76	19.335	750.307	Tolueno	20.787
80	20.424	762.482	2-metilheptano	0.648
85	21.103	770.073	3-metilheptano	0.786
96	23.780	800.000	n-octano	0.771
105	29.688	846.689	Etilbenceno	4.171
106	31.039	857.365	m-xileno	10.123
107	31.173	858.424	p-xileno	4.153
115	33.882	879.832	o-xileno	6.311
120	40.101	944.255	n-propilbenceno	1.297
121	40.777	952.414	1-metil-3-etilbenceno	3.337
122	40.927	954.224	1-metil-4-etilbenceno	1.515
123	41.398	959.908	1,3,5-trimetilbenceno	1.324
126	42.129	968.730	1-metil-2-etilbenceno	1.510
129	43.313	983.020	1,2,4-trimetilbenceno	6.229
133	45.180	1007.703	1,2,3 trimetilbenceno	1.605
147	49.175	1074.598	1,2-dimetil-4-etilbenceno	0.536
155	51.152	1109.448	1,2,3,5-tetrametilbenceno	0.545

La comparación entre la composición determinada experimentalmente y la reportada en el certificado del reformado estándar se presenta en la Tabla XLII.

Tabla XLII. Composición de un Reformado Estándar, por Familias

Familia	%área		% error
	Experimental	Certificado	
Parafinas Totales	22.279	22.06	-0.99
Aromáticos	75.528	75.80	0.36
Naftenos	1.158	1.11	-4.32
Olefinas	.436	.52	16.15
Desconocidos	.599	.51	-17.45

2.9.2 Caracterización de Muestras Problema.

La muestra de nafta desulfurada presentó un patrón de elución idéntico al de la nafta de referencia, como se puede ver en la Tabla XLIII, sin embargo, la composición fue diferente, 17 de los compuestos mayoritarios no son mencionados en la Tabla XLI, También dan testimonio de esto las Tablas XL y XLIV.

Debido a que se utilizó ciclohexano como disolvente de empuje en la técnica de inyección "*solvent flush*", tres de los compuestos mayoritarios presentaron un desplazamiento del Índice de Retención Lineal mayor a 0.45 unidades por lo que estos hidrocarburos no se identificaron correctamente; la Tabla XLIII presenta la identificación correcta y los desplazamientos en los Índices de Retención Lineales.

Los hidrocarburos en la muestra de reformado problema presentaron un patrón de elución idéntico al del reformado de referencia, Tabla XLV, sin embargo, la composición fue diferente. Estuvieron ausentes 53 hidrocarburos que eluyen entre el butano y el *n*-dodecano, eluyeron diez hidrocarburos después del *n*-tetradecano, se identificó la presencia de etano y propano y, además, 5 compuestos mayoritarios en el reformado estándar no son mencionados en la Tabla XLV. Las Tablas XLII y XLVI confirman que la composición por familias de hidrocarburos es muy diferente. El ciclohexano usado como el disolvente de empuje en la técnica de inyección "*solvent flush*" o provocó desplazamiento de Índices de Retención Lineales.

Tabla XLIII. ADH de una Nafta Desulfurada, Según "ND01", Mayoritarios

No. Pico	Tiempo de Retención	Indice de Retención	% masa	Compuesto	Diferencia de Indices
5	5.822	500.000	1.286	n-pentano	0.000
9	7.497	558.362	2.323	2-metilpentano	-0.238
10	7.995	575.714	1.692	3-metilpentano	-0.403
11	8.692	600.000	5.459	n-hexano	0.000
13	9.945	620.511	1.630	Metilciclopentano	-0.361
17	12.438	661.319	1.897	2-metilpentano	0.173
18	12.533	662.874	0.855	2,3-dimetilpentano	-0.006
20	13.005	670.601	2.446	3-metilhexano	-0.155
24	13.799	683.598	0.878	trans-1,2-dimetilciclopentano	-0.633
26	14.801	700.000	6.945	n-heptano	0.000
27	16.277	716.479	3.344	Metilciclohexano	-0.413
36	19.167	748.744	2.616	Tolueno	-0.445
39	20.356	762.019	2.731	2-metilheptano	-0.450
44	21.031	769.555	1.706	3-metilheptano	-0.498
45	21.118	770.526	1.303	c-1,4-dimetilciclohexano	-0.645
54	23.758	800.000	6.939	n-octano + 2,3-dimetilciclohexano	0.000
63	27.073	826.181	1.511	N8 o I9 - (1)	-0.265
64	27.281	827.823	0.877	N8 o I9 - (2)	-0.233
72	29.503	845.372	1.000	Etilbenceno + nafteno	-0.079
77	30.814	855.726	1.875	m-xileno	0.108
79	31.079	857.819	0.989	I9 - (3)	0.002
84	32.190	866.593	0.918	2-metiloctano	-0.071
85	32.340	867.778	1.086	4-metiloctano	-0.017
88	33.197	874.546	1.486	3-metiloctano + N	0.065
91	33.711	878.605	1.278	o-xileno + nafteno	0.007
101	36.420	900.000	5.708	n-nonano	0.000
114	38.804	928.914	0.829	I + N - (6)	-0.148
118	39.656	939.248	1.093	I10 -1	-0.063
143	43.181	982.001	1.069	1,2,4-trimetilbenceno	0.127
155	44.665	1000.000	3.022	n-decano	0.000

Nota: se usó un número entre paréntesis para diferenciar a los hidrocarburos coeluciones de estructura idéntica.

Tabla XLIV. Composición de una Nafta Desulfurada, por Familias

Familia	Cantidad de Hidrocarburos	%área experimental
Parafinas totales	82	67.683
Aromáticos	35	13.948
Naftenos	88	22.628
desconocidos	9	0.188
Ausentes en base de datos	29	0.500

Tabla XLV. ADH de un Reformado, Según "R01", Mayoritarios

No. Pico	Tiempo de Retención	Indice de Retención	% masa	Hidrocarburo	Diferencia de Indices
3	4.529	353.699	0.992	Isobutano	0.000
5	4.723	400.000	5.840	n-butano	0.000
9	5.435	464.786	6.582	Isopentano	-0.042
12	5.822	500.000	5.106	n-pentano	0.000
16	6.550	525.437	0.541	2,2-dimetilbutano	-0.067
20	7.369	554.053	0.840	2,3-dimetilbutano	-0.151
21	7.498	558.560	4.213	2-metilpentano	-0.092
22	7.998	576.031	3.275	3-metilpentano	-0.098
24	8.684	600.000	4.039	n-hexano	0.000
35	11.267	642.561	4.294	Benceno	-0.150
37	12.459	662.201	1.265	2-metilhexano	0.384
38	12.552	663.734	0.461	2,3-dimetilpentano	0.326
40	13.008	671.247	1.591	3-metilhexano	0.130
46	14.753	700.000	1.167	n-heptano	0.000
58	19.231	750.303	15.171	Tolueno	-0.004
69	29.523	846.365	3.201	Etilbenceno	-0.324
70	30.889	857.159	9.170	m-xileno	-0.206
71	31.023	858.217	3.860	p-xileno	-0.207
75	33.734	879.638	4.502	o-xileno	-0.194
78	39.984	944.312	0.732	n-propilbenceno	0.057
79	40.673	952.624	3.306	1-metil-3-etilbenceno	0.210
80	40.821	954.409	1.473	1-metil-4-etilbenceno	0.185
81	41.300	960.188	1.882	1,3,5-trimetilbenceno	0.280
82	42.016	968.826	0.903	1-metil-2-etilbenceno	0.096
83	43.207	983.195	5.110	1,2,4-trimetilbenceno	0.175
86	45.069	1007.830	0.849	1,2,3-trimetilbenceno	0.127
92	47.095	1041.653	0.422	1-metil-3-n-propilbenceno	0.210
95	47.515	1048.664	0.573	1,3-dietilbenceno	0.255
100	49.076	1074.725	0.539	1,2-dimetil-4-etilbenceno	0.127
106	51.052	1109.545	0.462	1,2,3,5-tetrametilbenceno	0.097

Tabla XLVI. Composición de un Reformado, por Familias

Familia	Total de hidrocarburos	%área experimental
Parafinas totales	36	38.042
Aromáticos	50	59.993
Naftenos	13	1.445
Olefinas	21	0.515
Desconocidos	6	0.077
Ausentes en base de datos	9	0.189

Al sobreponer los cromatogramas de una nafta desulfurada y un reformado de una unidad de reformación se pudieron identificar los aromáticos presentes en ambas muestras, Tabla XLVII. En la Tabla XLVIII se presentan a los aromáticos presentes sólo en el reformado. Finalmente, las parejas con mayor probabilidad de coelución, saturados y aromáticos, en una nafta se presentan en la Tabla XLIX.

Tabla XLVII. Aromáticos en Muestras de Nafta y Reformado

Tiempo	Índice	Hidrocarburo	%masa	
			en nafta	en reformado
en reformado				
11.267	642.561	Benceno	0.741	4.294
19.231	750.303	Tolueno	2.616	15.171
29.523	846.365	Etilbenceno	1.000	3.201
30.889	857.159	m-xileno	1.875	9.170
31.023	858.217	p-xileno	0.753	3.860
33.734	879.638	o-xileno	1.278	4.502
39.984	944.312	n-propilbenceno	0.359	0.732
40.673	952.624	1-metil-3-etilbenceno	0.808	3.306
40.821	954.409	1-metil-4-etilbenceno	0.427	1.473
41.300	960.188	1-3,5-trimetilbenceno	0.577	1.882
42.016	968.826	1-metil-2-etilbenceno	0.485	0.903
43.207	983.195	1,2,4-trimetilbenceno	1.069	5.110
45.069	1007.830	1,2,3-trimetilbenceno	0.331	0.849
46.930	1038.898	1,3-dietilbenceno	0.137	0.221
47.095	1041.653	1-metil-3-n-propilbenceno	0.185	0.422
47.325	1045.493	1-metil-4-n-propilbenceno (+1,3-DEBc)	0.083	0.272
48.731	1068.965	1,3-dimetil-4-etilbenceno	0.111	0.298
49.076	1074.725	1,2-dimetil-4-etilbenceno	0.073	0.539
50.196	1093.422	1,2-dimetil-3-etilbenceno	0.098	0.104
50.867	1105.723	1,2,4,5-tetrametilbenceno	0.022	0.342
51.052	1109.545	1,2,3,5-tetrametilbenceno	0.042	0.462

Tabla XLVIII. Aromáticos Típicos en Reformados

Tiempo	Índice	Hidrocarburo	%masa	
			en reformado	en reformado
44.277	996.103	Isobutilbenceno	0.041	
44.465	998.371	sec-butilbenceno	0.040	
45.402	1013.389	1metil-4-isopropilbenceno	0.016	
45.790	1019.866	Indano, C ₉ H ₁₀	0.257	
46.187	1026.494	Indeno, C ₉ H ₈	0.017	
47.515	1048.664	1,3-dietilbenceno	0.573	
47.646	1050.851	A10 - 1	0.029	
48.628	1067.245	1,4-dimetil-2-etilbenceno	0.285	
50.103	1091.870	C ₁₀ H ₁₆ -aromático	0.010	
51.938	1127.851	a-metilindano C ₁₀ H ₁₂	0.137	
52.181	1132.872	A11 -(3)	0.037	
52.326	1135.868	A11 -(4)	0.048	
52.463	1138.698	A11 -(1)	0.147	
53.186	1153.636	A11 -(5)	0.036	
56.548	1226.061	a-dimetilindano C ₁₁ H ₁₄	0.011	
57.261	1242.681	A11 -(12)	0.037	
58.656	1275.198	A11 - C ₁₁ H ₁₄	0.031	
59.043	1284.219	2-metilnaftaleno C ₁₁ H ₁₀	0.286	
59.712	1299.813	n-tridecano + 1metilnaftaleno	0.156	
63.035	1386.554	dimetilnaftaleno -1	0.023	
63.542	1399.791	Aromático	0.063	

Nota: se usó un número entre paréntesis para diferenciar a los hidrocarburos o coeluciones de estructura idéntica.

Tabla XLIX. Posibles Coeluciones entre Aromáticos y Saturados de una Nafta

Tiempo	Índice	Hidrocarburo	%masa	
			en nafta	en reformado
37.303	910.710	Cumeno + 10+ nafteno	0.164	0.139
45.211	1009.203	A10+nafteno	0.125	0.062
47.399	1046.081	n-butilbenceno	0.109	
47.517	1048.070	1,4-dietilbenceno	0.110	
48.027	1056.666	1-meti-2-n-propilbenceno	0.161	0.111
49.424	1080.212	A11 -5	0.033	0.021
52.026	1129.383	Aromático - (2)	0.009	
52.248	1133.951	Aromático - (3)	0.008	
52.376	1136.584	Aromático - (4)	0.037	
53.157	1152.654	A11 - (2)	0.015	
55.456	1199.959	Aromático - (5)	0.051	0.016

Nota: se usó un número entre paréntesis para diferenciar a los hidrocarburos o coeluciones de estructura idéntica.

Por otro lado, al sobreponer los cromatogramas de una nafta desulfurada y un reformado de una unidad de reformación se pudieron identificar las parafinas generadas, Tabla L.

Tabla L. Parafinas en Reformado

Tiempo	Índice	Hidrocarburo	%masa	
			en reformado	en nafta
4.098	100.000	Metano	0.000	0.010
4.159	200.000	Etano	0.012	0.009
4.304	300.000	Propano	0.052	0.000
4.529	353.699	Isobutano	0.992	0.000
4.723	400.000	n-butano	5.840	0.004
5.435	464.786	Isopentano	6.582	0.240
5.822	500.000	n-pentano	5.106	1.286
6.550	525.437	2,2-dimetilbutano	0.541	0.072
7.369	554.053	2,3-dimetilbutano	0.840	0.338
7.498	558.560	2-metilpentano	4.213	2.323
7.998	576.031	3-metilpentano	3.275	1.692
9.823	618.768	2,2-dimetilpentano	0.133	0.070
10.148	624.123	2,4-dimetilpentano	0.234	0.224
10.433	628.819	2,2,3-trimetilbutano	0.014	0.000

Capítulo 3 Discusión de Resultados.

3.1 Bases de Datos Preliminares para la Identificación de Hidrocarburos.

En nuestros cromatogramas de referencia se presentó un orden de elución diferente de los hidrocarburos en la gasolina patrón con respecto al obtenido en una columna SPB1 por AIR Liquid³⁰. Por tal motivo, se usó el reporte cuantitativo de esta gasolina patrón para verificar el orden de elución conseguido en la columna Petrocol DH.

El orden de elución obtenido con la columna Petrocol DH fue similar al conseguido con la columna CP-Sil PONA, pero en ésta columna se presentó coelución del oxileno y el 1,1,2-trimetilciclohexano mientras que el 2,3-dimetiloctano fue resuelto del 1,3,5-trimetilbenceno. Estas diferencias se originaron porque se consideró que el diámetro real de ambas columnas era idéntico y se utilizó la misma presión al inicio de la columna, 25 psi, para aplicar las ecuaciones de Snyder y Blumberg¹⁵. La determinación de la velocidad de la fase móvil en la columna CP-Sil PONA se realizó al finalizar las cinco corridas cromatográficas utilizadas para crear la base de datos (ver Tabla XII); fue entonces cuando se descubrió que las columnas tenían diámetros internos.

Se observó que en ambas columnas los ocho hidrocarburos que eluyeron durante los once minutos de la primera etapa isotérmica presentaron Índices de Retención Lineales semejantes. Sin embargo, los hidrocarburos que eluyeron posteriormente experimentaron procesos de reparto diferentes causados básicamente por las diferencias en la velocidad del hidrógeno. Por lo anterior, es importante señalar que en las condiciones experimentales del método la velocidad de la fase móvil se debe considerar como parámetro principal, mientras que la presión a la cabeza de la columna como un parámetro auxiliar o preliminar.

En la Tabla XIII se indican los 134 Índices de Retención Lineales para los 141 hidrocarburos en la gasolina patrón. Las coeluciones son señaladas tanto por una nota entre paréntesis como al usar el mismo Índice de Retención Lineal y el mismo

número del pico cromatográfico. Como se puede notar, la Tabla XIV, incluye los hidrocarburos presentes en el gas de encendedor. Ambas tablas fueron obtenidas por dos analistas diferentes, sin embargo, los Índices de Retención Lineales de cada uno de hidrocarburos en la gasolina patrón fueron reproducibles.

Fue evidente que nuestra base de datos preliminar sólo incluía 26 de 40 hidrocarburos identificados como típicos en la gasolina canadiense para uso en automóviles y, por tanto, se tendría poca información para el análisis detallado de gasolinas mexicanas terminadas ya que no contenía datos de retención para compuestos oxigenados, en especial sobre el metil t-butil éter que es el compuesto oxigenado usado en la gasolina mexicana, ni sobre los isómeros del octano típicos en la gasolina de alto octanaje. Posteriormente, con la ayuda de las bases de datos de la Norma Canadiense¹² y la del método de Johansen¹⁰ fue posible predecir la posición del metil t-butil éter y los isómeros del octano en las gasolinas Premium y Magna Sin. En el análisis de una muestra de alquilado industrial la base de datos preliminar sólo permitió la identificación de ocho isoparafinas (29.87% masa).

3.2 Algoritmo para el Análisis Detallado de Hidrocarburos.

Inicialmente, se presentaron problemas para identificar los compuestos mayoritarios de las diferentes gasolinas analizadas, principalmente, porque que al no tener optimizadas las condiciones cromatográficas en el inyector existió sobresaturación de la columna cromatográfica.

También se observó que al emplear una base de datos general, que incluye a todos los hidrocarburos posibles, se presenta mayor incidencia de falsos positivos. Por tal motivo y en vista que cada tipo de gasolina tiene un patrón de composición característico, se decidió construir y utilizar bases de datos típicas para cada tipo de gasolina.

El algoritmo para el Análisis Detallado de Hidrocarburos permite utilizar diferentes detectores ya que es posible generar bases de datos con factores de respuesta

típicos para cada detector. La disponibilidad de inyectores con control electrónicos de presión y automuestreadores facilitan la automatización del método porque el control electrónico de presión permite programar para cada método cromatográfico la razón de flujo en el inyector y el automuestreador permite la realización de varios experimentos sobre diferentes muestras de manera secuencial.

Con las primeras versiones del programa ADH¹⁶ y una base de datos preliminar se identificaron varios picos del mismo cromatograma como un hidrocarburo, aún usando ventanas menores a una unidad. Por ejemplo, el tolueno era asignado a los picos con los Índices de Retención lineales: 747.681, 747.998 y 747.811, obviamente 2 eran falsos positivos. Finalmente, después de modificar la instrucciones en el programa ADH¹⁶ resultó ser una herramienta muy valiosa ya que permitió construir las bases de datos específicas de manera fácil y rápida, y permitió realizar rápidamente el análisis de muestras ya procesadas.

3.3 Características de las Columnas.

Las especificaciones publicadas por Supelco³¹ no son suficientes para garantizar las especificaciones de las columnas dedicadas para el Análisis Detallado de Hidrocarburos en diferentes laboratorios. La Tabla XVI sólo indica las características de retención de la columna Petrocol DH, sin embargo para la columna CP-Sil PONA presentó la misma retención para los hidrocarburos aromáticos ($IR^{\text{Benceno}} = 654$ e $IR^{\text{Tolueno}} = 756$) y la misma resolución para los xilenos (91%). Sin embargo, con la columna Petrocol DH fue posible separar el tolueno y el 2,3,3-trimetilpentano presente en las gasolinas mexicanas, por lo menos en un 40%, mientras que con la columna CP-Sil PONA no fue posible.

La Tabla XVI permite ejemplificar como que el Índice de Kovats es un parámetro útil para caracterizar la retención de una fase estacionaria, la retención de los aromáticos caracterizada por este parámetro fue idéntica sin importar la velocidad de la fase móvil mientras que con el factor de capacidad fue diferente.

Considerando que Supelco verificó las especificaciones de su columna a la velocidad óptima para el helio (20 cm/s, en una columna con 0.25mm de diámetro interno) las ecuaciones de Snyder y Blumber¹⁵ calcularon una presión a la cabeza de la columna que proporcionó una velocidad del hidrógeno inferior a la velocidad óptima (35 cm/s). También la Tabla XVI nos permite descubrir las bondades del hidrógeno como fase móvil en cromatografía capilar, al aumentar un 50% la velocidad (38.5 cm/s) no se observó aumento en la altura del plato teórico, de hecho se observa una pequeña disminución debido a que la velocidad de 25 cm/s era inferior a la óptima.

3.4 Optimización del Método Cromatográfico.

3.4.1 Optimización de las Condiciones en el Inyector.

Con volúmenes de inyección de 0.4 y 0.6 μL se consiguieron los errores relativos más pequeños para el porcentaje en masa de cada componente cuando las condiciones en el inyector fueron una temperatura de 250°C y una relación de flujos de 250: 1, como estos parámetros permitieron que los resultados estuvieran en concordancia con las observaciones de Debbrecht¹⁸, estas condiciones del inyector se utilizaron en aquellos experimentos donde se necesitaba un análisis cuantitativo controlado para garantizar el comportamiento lineal del inyector para los hidrocarburos en las gasolinas que eluyen entre el *n*-hexano y el *n*-dodecano.

Es pertinente resaltar que para evaluar un intervalo lineal que incluya a los compuestos que eluyen entre el *n*-propano y el *n*-pentano se tiene como restricción la disponibilidad de una mezcla cuantitativa que contenga estos hidrocarburos.

Durante el análisis de gasolinas tipo nafta y reformado se descubrió que las condiciones en el inyector se deben optimizar para cada tipo de gasolina, ya que los picos correspondientes al tolueno, los xilenos y a otros aromáticos mostraron sobresaturación al utilizar un volumen de inyección de 0.4 μL con el inyector a 250°C y la relación de flujos a 250: 1.

En diferentes ocasiones, se decidió diluir la gasolina problema con un disolvente apropiado antes de modificar la relación de flujos en el inyector, este disolvente también puede usado para llenar la aguja de una jeringa de 10 μ l al aplicar para introducir la muestra al inyector la técnica "solvent flush".

3.4.3 Optimización de la Separación Cromatográfica.

El tiempo de análisis necesario para la elución del *n*-tridecano con las condiciones optimadas para la separación de gasolinas terminas señaladas en la Tabla XX fue de 61 minutos, en comparación con los 120 minutos necesarios usados al aplicar la Norma Canadiense¹² o en el Método de Johansen¹⁰, donde usan helio como fase móvil.

Iniciando la separación a 35°C, no es posible separar al 2,3-dimetilbutano del metil *tert*-butil éter, el ciclopentano eluye un poco antes de esta coelución con una resolución suficiente para que el sistema de integración lo considere como otro pico (Figura No. 4a). Bajo las condiciones señaladas anteriormente, es posible separar a otra pareja critica resaltada por Johansen¹⁰, el benceno y el 1-metilciclopenteno (Figura No. 4b). Sólo fue posible separar un poco al 2,3-dimetilbutano del metil *tert*-butil éter iniciando la separación con una isoterma a 23 °C (Figura No. 5a), en una ocasión donde se mantuvo esta temperatura durante 15 minutos, antes de iniciar el calentamiento a 1.2 °C/min., el benceno y el 1-metilciclopenteno coeluyeron (Figura 5b). Como se puede apreciar en el cromatograma de una gasolina PEMEX Premium del anexo otra pareja critica resaltada por Johansen¹⁰, el tolueno y el 2,3,3-trimetilpentano, fueron separados en la columna Petrocol DH mientras ésta no fue expuesta al trifluoruro de boro usado durante la reacción de alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras. Con la columna con la CPSil PONA no fue posible lograr la separación de la isoparafina del aromático. Sobre esta separación Johansen¹⁰ reporta que sólo con el uso de una precolumna con longitud de entre 1 a 5 metros con un una película de 5% fenilmetilpolisiloxano de 5 μ m se puede corregir la selectividad de una columna cromatográfica para lograr la separación de estos dos hidrocarburos. Es decir que, sin el ajuste de la selectividad, las variaciones en los

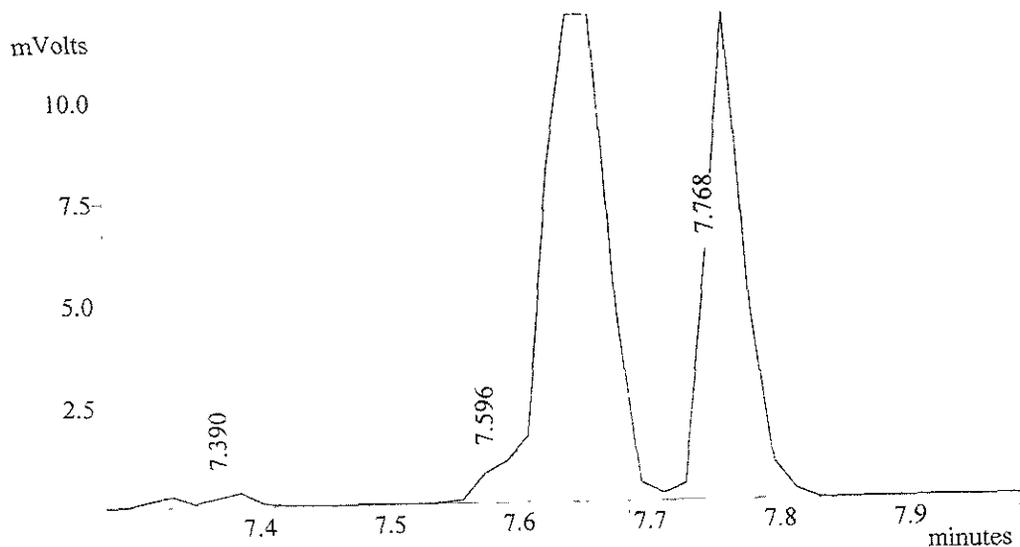


Figura No. 4a. Separación del ciclopentano (7.596) de la coelución (7.657) entre el 2,3-dimetilbutano y el metil tert-butil éter, en una gasolina PEMEX Premium, isoterma a 35°C durante 11 minutos, hidrógeno a 25 cm/s.

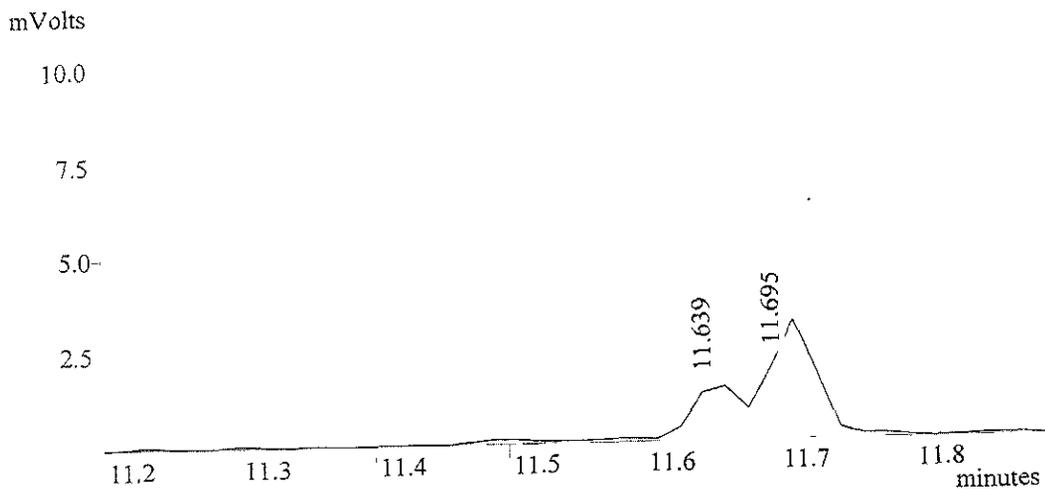


Figura No. 4b. Separación del 1-metilciclopenteno (11.639) del bencen (11.695) en una gasolina PEMEX Premium, 35°C durante 11 minutos seguido de calentamiento a 1.3 °C/min, hidrógeno a 25 cm/s

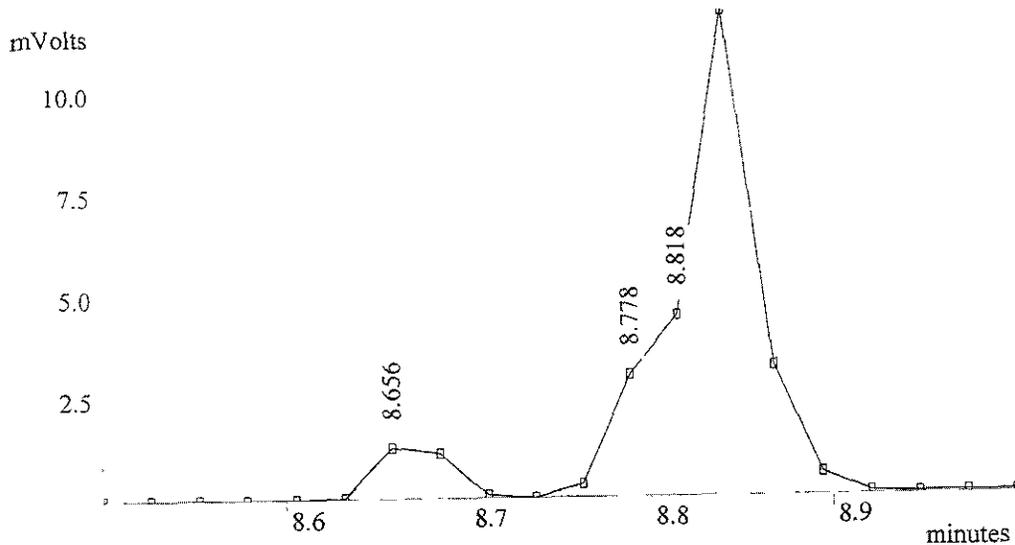


Figura No. 5a. Separación del ciclopentano (8.656), el 2,3-dimetilbutano (8.778) y el metil tert-butil éter (8.818), en una gasolina PEMEX Premium, isoterma a 23°C durante 15 minutos, hidrógeno a 45 cm/s.

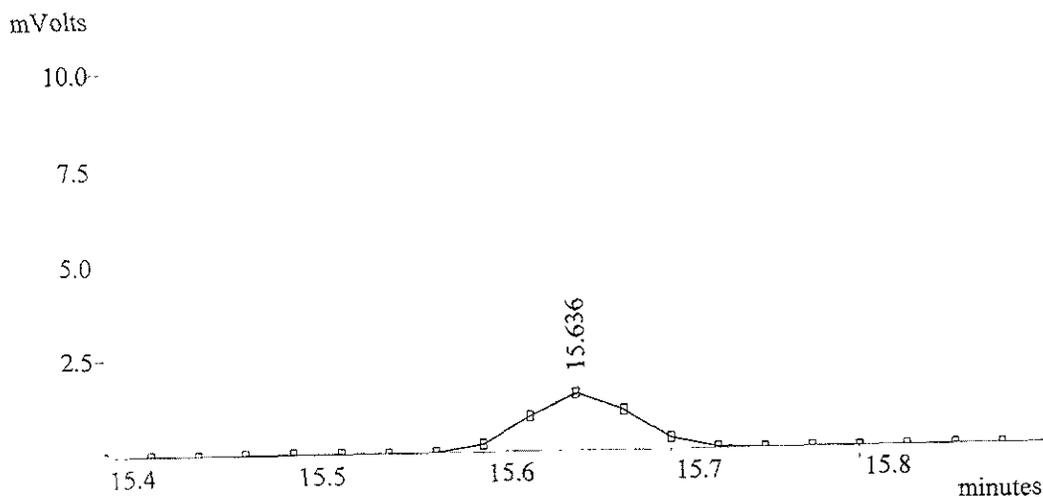


Figura No. 5b. Coelución del 1-metilciclopenteno con el benceno, en una gasolina PEMEX Premium, 23°C durante 15 minutos seguido de calentamiento a 1.2 °C/min, hidrógeno a 45 cm/s.

programas de temperatura no modifican la resolución entre el tolueno y el isómero del octano. De las cinco parejas con problemas de resolución mencionadas por Johansen¹⁰, sólo se tuvo problemas con dos, Tabla XXI. Cabe señalar que en otras gasolinas como, los alquilados, las naftas y los reformados, estas parejas están ausentes pero posiblemente estén otras parejas típicas en estas gasolinas, por tanto, el programa de temperatura debe optimizarse para cada gasolina problema.

3.5 Análisis Detallado de Hidrocarburos de una Gasolina Terminada.

Para una gasolina PEMEX Premium se obtuvo un cromatograma con más de 180 picos, representando hidrocarburos individuales y coeluciones con concentración superior al 0.04% masa.

El Análisis Detallado de Hidrocarburos de esta gasolina mexicana se realizó con ayuda del programa ADH¹⁶ usando una base de datos preliminar y cuatro criterios de identificación (tablas XXII y XXIII). De los 134 picos integrados fue posible identificar como máximo 80 hidrocarburos al usar una ventana de 0.5 unidades, mientras que usando la ventana de 1.0 unidades el programa ADH¹⁶ identificó un total de 93 compuestos, sin embargo, 8 de ellos resultaron ser falsos positivos.

Sobre el análisis cuantitativo es posible comentar que los 80 hidrocarburos identificados al aplicar una ventana de 0.5 unidades representaron el 60% de la masa total de la gasolina Premium. Posteriormente se determinó que 5% de los compuestos no identificados corresponden a la coelución entre el metil *t*-butil éter y el 2,3-dimetilbutano, usando el factor de respuesta para el alcano. Finalmente, se estimó que los compuestos no integrados participaban con menos de 2% masa. Veinticinco hidrocarburos identificados en las gasolinas mexicanas están presentes también en las gasolinas canadienses pero sólo 20 están dentro de los 38 compuestos mayoritarios de las gasolinas mexicanas.

En ambas columnas las desviaciones estándares de los Índices de Retención Lineales para cada uno de los hidrocarburos en las gasolinas terminadas fueron del mismo orden de magnitud que las observadas con la gasolina patrón, mezcla P.I.A.N.O.. Las mayores diferencias de índices, 0.2 unidades, sólo se presentaron en nueve hidrocarburos mayoritarios: en tolueno (748.01), en 2,3-dimetilhexano (755.23) y en siete aromáticos con índice superior a 951.

3.6 Confirmación por Técnicas Espectrométricas.

3.6.1 Sistema Acoplado Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

La comparación visual entre el cromatograma Gram-Smit experimental y el obtenido en el sistema con detector de ionización en llama puso en evidencia que el orden de elución de los hidrocarburos, ubicados entre el isobutano y el *n*-decano, fue el mismo. Por tanto, era posible realizar la confirmación de aquellos compuestos identificados por Índices de Retención Lineales con ayuda de una nuestra base de datos preliminar.

La Tabla XXIX incluye los 80 hidrocarburos, concentración superior a 0.06% masa, detectados por infrarrojo hasta el *n*-decano, de ellos sólo 60 fueron identificados previamente con el programa ADH¹⁶. Por la comparación de los espectros en el infrarrojo experimentales y aquellos incluidos en la biblioteca Aldrich²¹ sólo fue posible confirmar 43 hidrocarburos.

Tres isoparafinas y cinco naftenos no pudieron confirmarse pero se nombraron como “saturado” debido a que en sus espectros sólo se observaron las bandas intensas producidas por el alargamiento C-H, del carbono *sp*³, entre 2930 y 2970 cm⁻¹ y las bandas débiles de la flexión C-H entre 1450 y 1470 cm⁻¹.

Cuatro falsos positivos son señalados en la Tabla XXIX. Uno de ellos corresponde a la coelución del 2,3-dimetilbutano y el metil t-butil éter. No fue posible detectar la

presencia del alcano porque tiene menos bandas que el metil t-butil éter y además éstas también están presentes en el espectro de infrarrojo del éter, alargamiento C-H y flexión C-H. Otro compuesto oxigenado presente en la gasolina PEMEX Premium es el metil-t-amil-éter que según nuestra base de datos preliminar coeluye con el 1,1-dimetilciclopentano. Para estos dos compuestos oxigenados se comprobaron bandas del alargamiento C-O entre 1080 y 1250 cm^{-1} . Los otros dos falsos positivos involucraron a dos olefinas, el 1-hexeno resultó ser el *trans*-3-hexeno y el 1-octeno un alcano, para este último sólo se observaron las bandas producidas por el alargamiento C-H del carbono sp^3 y las bandas débiles de la flexión C-H.

Se tuvo la oportunidad de identificar algunos hidrocarburos desconocidos en la gasolina Premium. Fue posible identificar cinco olefinas entre los índices 385 y 615 por la presencia de las bandas del alargamiento C=C entre 1637 y 1653 cm^{-1} , y las flexiones fuera del plano 675 a 970 cm^{-1} . Cinco isoparafinas, el 2,2-dimetilbutano, el 2,2,4-trimetilpentano, el 2,3,4-trimetilpentano, al 2,2,5-trimetilhexano, que se adicionan a la gasolina mexicana para incrementar el octanaje, y que son producidos en los procesos de alquilación de isoparafinas con olefinas en diferentes unidades de refinación de PEMEX. En el renglón 41 de la Tabla XXIX se señala al 2,3,3-trimetilpentano en coelución del tolueno (748.035) por efecto de la sobresaturación de la columna. La identificación de la isoparafina fue posible debido a la gran diferencia de los espectros de infrarrojo, sólo se observaron las bandas producidas por el alargamiento C-H del carbono sp^3 y las bandas débiles de la flexión C-H. Es conveniente señalar que este hidrocarburo no estaba incluido en nuestra base de datos preliminar. En el renglón 76 se identificó a un aromático por la presencia de las bandas producidas por el alargamiento C-H del carbono sp^2 , las bandas de alargamiento C=C y la flexión C-H en el plano (la flexión fuera del plano ocurre fuera del límite de detección del espectrómetro). Finalmente, diecinueve compuestos desconocidos sólo pudieron clasificarse como pertenecientes a la familia de los hidrocarburos saturados, debido a que sólo se observaron las bandas

producidas por el alargamiento C-H del carbono sp^3 y las bandas débiles de la flexión C-H.

En el experimento realizado con ionización en llama se detectaron 18 hidrocarburos en el intervalo de elución comprendido entre *n*-decano y *n*-undecano mientras que por espectrometría de infrarrojo sólo diez. Se pudo verificar la presencia del 1,2-dimetilisopropilbenceno, el 1,3-dimetilisopropilbenceno y del *n*-undecano. La posición de estos hidrocarburos no se pudo localizar en el cromatograma obtenido con ionización en llama.

En el intervalo entre *n*-undecano y *n*-dodecano se detectaron 15 hidrocarburos por ionización en llama y sólo seis por infrarrojo. Siete de ellos presentan espectros característicos de compuestos aromáticos, mientras que el restante de hidrocarburo saturado.

El uso de diferentes gasolinas estándares para generar una base de datos con espectros de infrarrojo de hidrocarburos puede ser de utilidad para facilitar la confirmación de identidad de hidrocarburos en gasolinas problema. Para facilitar esta tarea es más conveniente utilizar condiciones idénticas de columna, fase móvil y programa de temperatura.

3.6.2 Sistema Acoplado Cromatógrafo de Gases - Espectrómetro de Masas.

Los resultados que se presentan en la Tabla XXXIII, muestran en la cuarta columna la identificación del compuesto conseguida con el programa ADH¹⁶. El nombre del hidrocarburo se escribió en negritas para denotar que el hidrocarburo contaba con confirmación por espectrometría de infrarrojo y en letras normales para señalar los compuestos que sólo habían sido identificados en las gasolinas terminadas por Índices de Retención Lineales. La palabra "desconocido" se utilizó para designar a aquellos hidrocarburos que constantemente aparecieron durante el análisis de diferentes lotes de gasolinas Magna Sin y Premium, con el detector de ionización en llama. El término "isoparafina de alquilado" se utilizó para denotar los hidrocarburos

no registrados en nuestra base de datos preliminar que estuvieron presentes en diferentes lotes de alquilados industriales y alquilados de laboratorio. Finalmente, se nombró como "saturado" a los hidrocarburos detectados en las gasolinas terminadas con el espectrómetro de infrarrojo y en los cuales sólo se observaron bandas típicas de alcanos.

De la información espectral, la Tabla XXXIII sólo presenta la masa del ion fragmento mayoritario (el pico base), la del ion con mayor masa y el porcentaje de abundancia de este último. Sólo para algunos hidrocarburos conocidos, total o parcialmente, como para algunos "desconocidos" se presenta el resultado obtenido al aplicar el programa de comparación de espectros del Sistema Finnigan Mat GCQ, usando como referencia los espectros de masa de la biblioteca NIST²².

Para ubicar las *n*-parafinas en el cromatograma de la muestra se adicionaron cuatro de ellas porque en las gasolinas terminadas estos compuestos están presentes sólo en concentración baja (C₁₀, C₁₁, C₁₂ y C₁₄); el C₁₃ no se adicionó porque no estaba disponible en el LIP cuando se realizó el experimento. Como puede notarse, para estos hidrocarburos, sólo en dos ocasiones de siete se logró una calificación "Purity" superior a 800, mientras que una calificación "Reverse Fit" mayor que 800 se consiguió para cuatro *n*-parafinas.

En la Tabla XXXIII, se incluyen diecinueve isoparafinas previamente confirmadas con ayuda del espectrómetro de infrarrojo. El programa del sistema GSQ para la comparación de espectros solamente se aplicó en 12 de los picos cromatográficos correspondientes. Como puede observarse las calificaciones "Purity" conseguidas para estos hidrocarburos son de las más bajas en la Tabla XXXIII; en dos ocasiones se lograron calificaciones menores que 700 y en seis menores que 800. Aparentemente el proceso de fragmentación ocurrido en el sistema Finnigan GCQ para este tipo de hidrocarburos no es igual al experimentado en los analizadores tipo cuadrupolo debido a que los picos base en los espectros experimentales y en los bibliográficos no fueron idénticos y, asimismo, que se observaron iones

adicionales en los espectros obtenidos con el sistema Finnigan Mat, sin embargo, la confirmación previa del infrarrojo nos sugiere que el tiempo de vida media de los iones radicales y la calibración de los equipos son los causantes de estas diferencias. Como era de esperar no se observaron iones moleculares en las isoparafinas. En la región comprendida entre los índices 554 y 976 fueron identificadas once isoparafinas en la gasolina Magna Sin, que no habían sido detectadas por infrarrojo. El programa de comparación del espectro sólo asignó una calificación "Purity" superior a 800 en un caso. Sin embargo, las calificaciones "Reverse Fit" sólo fueron inferiores a este valor en una ocasión. Cuatro hidrocarburos señalados como "desconocidos" y uno nombrado como "isoparafina de alquilado" presentaron un patrón de fragmentación similar a las isoparafinas, por lo que en la columna " Identificación, fórmula molecular..." se escribió la fórmula C_nH_{n+2} correspondiente.

Doce compuestos aromáticos confirmados por infrarrojo fueron identificados por Índices de Retención Lineales en la gasolina Magna Sin, no obstante, sólo para once se aplicó el programa de comparación de espectros. Las calificaciones "Purity" fueron superiores a 700 pero no mayores que 951. También con este tipo de hidrocarburos se generan iones radicales con tiempo vida media suficientemente grande para que queden en la trampa iónica antes de ser enviarlos al detector del sistema Finnigan GCQ. Las calificaciones "Reverse Fit" fueron superiores a 800 y siempre superiores a las calificaciones "Purity". En el caso de los tres xilenos, la biblioteca NIST²² sólo tiene registrado al *p*-xileno. La calificación "Fit" no interesa porque a todos los espectros analizados se les restó la línea base o la porción del pico que presenta coelución. Por el programa ADH¹⁶ también se identificaron dieciséis aromáticos que no habían sido confirmados por infrarrojo. Para trece de ellos se aplicó el programa de comparación de espectros experimentales y con aquellos en la biblioteca NIST²², para éstos, sólo en una ocasión la calificación "Purity" fue inferior a 800 y en dos ocasiones sólo se pudo verificar que la estructura correspondía a un aromático, con 10 átomos del carbono. Para veintidós picos denominados "desconocidos" localizados en la región de índices de retención entre

1007 y 1217 fue posible aplicar el programa de comparación de espectros, estos presentaron un espectro característico de compuestos aromáticos. Mientras que cuatro de ellos lograron una calificación "*Purity*" inferior a 800 sólo uno logró una calificación "*Reverse Fit*" inferior a 800. En estos hidrocarburos se observaron espectros con iones moleculares con abundancias entre 30 y 100%, lo que facilitó la determinación de la fórmula molecular, dato registrado como resultado debido a que esta técnica no es adecuada para diferenciar isómeros. Otros quince hidrocarburos "desconocidos" ubicados entre los índices 1069 y 1275 fueron clasificados como aromáticos gracias a que fue posible determinar la fórmula molecular, los iones moleculares presentaron abundancias entre 10 y 80%. Los espectros de estos hidrocarburos no fueron comparados con los existentes en la biblioteca NIST²². Entre los índices 1037 y 1175 fueron detectados cuatro falsos positivos; nuestra base de datos "GT02" los identifica como "isoparafinas de alquilado" pero los iones moleculares, abundancia entre 30 y 80%, señalaban una fórmula molecular correspondiente a la familia de los aromáticos. Este hecho sugiere nuevamente, que es conveniente utilizar una base de datos específica para cada tipo de gasolina para evitar y disminuir el número de falsos positivos. Las "isoparafinas de alquilado", en esta región de índices de retención, habían sido encontradas tanto en las mezclas de alquilación comercial como en las de alquilación en experimento de evaluación de catalizadores sólidos para la fabricación de este tipo de gasolina en el laboratorio.

Solamente dos naftenos identificados por Índices de Retención Lineales en la gasolina MAGNA SIN habían sido confirmados por infrarrojo. En ambos casos el ion molecular presentó una abundancia mayor de 10%, fácilmente identificable. Sin embargo, el ciclohexano presentó un pico base con masa de 41 en lugar de 56, como lo señala el espectro NIST²², la calificación "*Purity*" no fue tan baja y la "*Reverse Fit*" confirmaba que se trataba de un nafteno.

Para otros doce naftenos identificados por medio de Índice de Retención Lineal, sólo se registró el espectro de ocho de ellos y de éstos sólo a cinco se les aplicó el

programa de comparación de espectros. El etilciclopentano fue el único nafteno que consiguió una calificación "Purity" inferior a 800. Ninguna calificación "Reverse Fit" fue inferior a 800 para esta familia de hidrocarburos. El pico asignado al 3-etilhexano resultó ser un falso positivo ya que en su espectro se observó un ion fragmento en 112 con 20% de abundancia, lo cual corresponde a un nafteno con ocho carbonos.

La tabla XXXIII contiene cuatro hidrocarburos localizados entre 782 y 869, señalados en la cuarta columna como "saturado", éstos fueron identificados como naftenos con 8 átomos de carbono por presentar un patrón de fragmentación similar a otros naftenos e incluir un ion fragmento en 112, pero con una abundancia inferior a 2%. Finalmente, ocho picos denominados como "desconocido" fueron asignados a la familia de los naftenos por presentar estructuras de fragmentación similar a otros hidrocarburos de esta familia, ion molecular con baja abundancia y pico base con masa de 55 unidades.

Doce olefinas confirmadas previamente por su espectro infrarrojo fueron identificadas en la gasolina Magna Sin, de ellas sólo a dos de sus espectros de masas fueron sometidos a la rutina de comparación espectral. Como puede observarse las calificaciones "Purity" fueron superiores a 800 en ambos casos. Casi en todos los casos el ion molecular presentó una abundancia superior a 20%. La Tabla XXXIII señala a once olefinas no confirmadas por infrarrojo como constituyentes de la gasolina Magna Sin, de estos hidrocarburos sólo se les aplicó el programa de comparación espectral a tres de los espectros experimentales. Las calificaciones "Purity" y "Reverse Fit" fueron superiores a 850. Las olefinas presentaron un patrón de fragmentación donde estaba presente el ion molecular con abundancia entre 6 y 60% y sólo en tres casos de treinta fue inferior a 2%. Tomando en cuenta esta información, fue posible asignar la fórmula molecular C_nH_n a veinte picos denominados como desconocido.

El metil *tert*-butil éter obtuvo calificación "Purity" mayor de 800 y además fue ubicado en las primeras tres posiciones por el programa de comparación de espectros.

No fue registrada la información espectral de 41 picos totalmente desconocidos, los cuales participan en el 4% masa de la gasolina MAGNA SIN. Así mismo, para quince picos identificados por índices de retención y que participan con más del 2% masa tampoco fue registrada la información espectral.

Finalmente el sistema acoplado gases-masas resultó ser una herramienta útil para verificar la identidad de los hidrocarburos en una gasolina,. Sin embargo, el desconocimiento de la composición de éste tipo de gasolina influyó en el tiempo usado para completar el análisis cualitativo por esta técnica espectrométrica. Por tanto, mientras más muestras sean analizadas, la identidad de los picos en el cromatograma será menos cuestionada, siempre y cuando se compare con bases de datos específicas para cada tipo de gasolinas, y al mismo tiempo el analista esté consciente de los procesos químicos involucrados en la obtención de una gasolina en particular.

El proceso de autoionización típico en las trampas iónicas sólo se presentó en el metil *tert*-butil éter, produciendo el ion MH^+ .

3.7 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de Alquilación de Isoparafina con Olefinas Ligeras y su Confirmación por Espectrometría de Infrarrojo.

A partir de la muestra de alquilado adicionada con *n*-parafinas (C₅ a C₁₄) para el cálculo de los Índices de Retención Lineales se obtuvo un cromatograma para el cual se integraron 50 picos mayoritarios correspondientes al alquilado de éstos sólo 20 fueron identificados con una base de datos preliminar; para los cinco picos identificados como aromáticos la confirmación por espectrometría de infrarrojo demostró que se trataba de falsos positivos, además, en el LIP se tenía información que el catalizador usado no promovía la formación de estos compuestos. Es decir que nuestra base de datos preliminar solamente permitía identificar el 30% de los

hidrocarburos generados durante el proceso de alquilación quienes participaban con el 21% masa.

Posteriormente, debido a que conforme avanzó el experimento la cantidad de información contenida en nuestras bases de datos de Índices de Retención Lineales fue aumentando con la ayuda de los sistemas espectrométricos acoplados al cromatógrafo de gases y por el análisis de otras gasolinas patrón (Alquilados D5134, Reformado LA40361 y Nafta pesada) se analizó nuevamente el cromatograma del alquilado, la Tabla XXV sólo incluye 27 de los picos mayoritarios, quedando identificados 57 isoparafinas individuales.

Al utilizar la una base de datos modificada el Análisis Detallado de Hidrocarburos identificó al 84% de los hidrocarburos generados durante el proceso de alquilación, quienes participaban con el 93% de la masa de la gasolina de alquilación.

Debido a las limitaciones de sensibilidad del espectrómetro de infrarrojo el 7% masa quedó desconocido.

3.8 Análisis Detallado de Hidrocarburos de Gasolinas de la Alquilación de Benceno con Propileno y Determinación de Fórmula Molecular por Espectrometría de Masas.

A partir de la muestra de alquilado (ALF1) se obtuvo un cromatograma del cual se integraron 67 picos mayoritarios, de estos sólo 44 fueron identificados (nombre o familia), sin embargo, doce de ellos correspondían a las *n*-parafinas adicionadas para el cálculo de los índices de retención lineales. Los dos reactivos, propileno y benceno, no fueron identificados, el primero por no estar en la base de datos y el segundo porque al sobresaturar la columna experimentó un desplazamiento de 1.23 unidades en el índice de retención lineal. En uno de productos principales sucedió algo similar, debido a que el isopropilbenceno experimentó un desplazamiento en 1.44 unidades provocando un falso positivo. Como se señala en la Tabla XXXVII la

base de datos no contenía información sobre los dialquilados y trialquilados. Una segunda condición de integración se aplicó al mismo cromatograma, con ésta se consiguió la integración de 147 picos. La identificación detallada no cambio mucho, fueron identificados 50 hidrocarburos. Los reactivos y los productos principales no fueron identificados nuevamente y se generó el mismo falso positivo para el caso del isopropilbenceno. Haber aplicado dos condiciones de integración permitió observar variaciones del 2% masa en la composición de los productos mayoritarios, información no incluida en las tablas de resultados.

La producción del isopropilbenceno y los dialquilados ya había sido verificada con anterioridad por los responsables del proyecto de alquilación en el LIP. Por espectrometría de masa, se verificó la ausencia de isoparafinas con más de ocho átomos de carbono. Todos los hidrocarburos eluidos entre el *n*-nonano y el *n*-tetradecano presentaron un patrón de fragmentación típico de los compuestos aromáticos.

La Tabla XXXVIII resalta la importancia del uso de sistemas acoplados para la confirmación del Análisis Detallado de Hidrocarburos en muestras desconocidas y, asimismo, la conveniencia de usar bases de datos específicas para cada tipo de gasolina.

3.9 Análisis Detallado de Hidrocarburos en el Proceso de Reformación.

Veintiún hidrocarburos presentes tanto en la nafta como en el reformado presentaron diferencias de Índices de Retención Lineales entre 1.5 y 0.4, por lo tanto, resultó imperativo utilizar una base de datos específica para cada tipo de gasolina.

3.9.1 Construcción de Bases de Datos Específicas.

En el caso de la nafta desulfurada el fabricante del estándar separó los aromáticos de los saturados con una columna cromatográfica de vidrio empacada con silica

gel para resolver el problema de la baja eficiencia presentada por la columna de cien metros para separar un gran número de saturados y aromáticos en una sola corrida cromatográfica. Para corregir la pérdida de componentes ligeros utilizó el análisis de la misma muestra en una columna capilar recubierta con Carbowax. Hace referencia que en la coelución de parafinas y naftenos utilizó los iones típicos de las familias para determinar el porcentaje de coelución. Sin embargo, no hace referencia sobre la discriminación en el split (temperatura de 200°C y razón de flujos de 186:1).

Hasta el *n*-octano el patrón de elución y la resolución en nuestro cromatograma y el del fabricante de la muestra de referencia fue el mismo. Mientras se resolvió al *p*-xileno del 2,3-dimetilheptano perdimos la resolución entre el *o*-xileno y un nafteno. Entre el *n*-nonano y el *n*-undecano también se presentó mejor resolución en nuestro cromatograma, sin embargo, no pudimos garantizar la ausencia de coeluciones entre saturados y aromáticos en esta zona, porque ya no se analizó la muestra con el sistema Finigan Mat GCQ. Para ubicar la posición de los aromáticos se sobrepusieron los cromatogramas de muestras de una nafta desulfurada y un reformado obtenidos de las corrientes de alimentación y de producto de una unidad de reformación de PEMEX.

Para poder comparar nuestro reporte cuantitativo con el del fabricante del estándar se utilizó el mismo factor de respuesta para todos los hidrocarburos. En las tablas XL y XLII se puede observar que el Análisis Detallado de Hidrocarburos de una nafta desulfurada con las condiciones cromatográficas de la Tabla XX es poco confiable, no así para el caso de un reformado.

3.9.2 Caracterización de Muestras Problema.

Por utilizar una base de datos específica para cada una de estas muestras fue sencillo realizar el Análisis Detallado de Hidrocarburos y, para ambas gasolinas el número de desconocidos fue muy pequeño.

Con este experimento se observó que sólo ocho aromáticos están presentes tanto en naftas como en reformados, los cuales presentaron una diferencia de Índices de Retención Lineales inferior a 0.4 unidades.

Sólo seis de los aromáticos de los treinta y cuatro señalados en la nafta desulfurada no fueron registrados en el reformado, 0.29% masa; estos pudieran ser falsos positivos. Mientras que sólo cinco presentaron una concentración inferior en el reformado, 0.53% masa. El grupo dedicado al diseño del programa de simulación del proceso de reformación en el LIP debe evaluar si el error en la composición de la nafta desulfurada conseguido con esta base de datos es aceptable. En caso de no serlo necesitará utilizar otra técnica analítica para la caracterización de esta mezcla de hidrocarburos o evaluar alguna condición cromatográfica que genere una mayor resolución entre aromáticos y saturados.

Capítulo 4. Conclusiones.

Se logró crear bases de datos para diferentes tipos de gasolina con la ayuda de una metodología adecuada para caracterizar mezclas de hidrocarburos con buena precisión y confiabilidad.

Aunque el algoritmo propuesto no proporciona un procedimiento totalmente automatizado y enfatiza la intervención de un analista con capacitación suficiente para seleccionar la base de datos, el método cromatográfico, los parámetros de integración y evaluar la utilidad del cromatograma para elaborar un reporte adecuado para los análisis cuantitativo y cualitativo, actualmente es posible realizar el Análisis Detallado de Hidrocarburos en el Laboratorio de Investigación en Procesos del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM para la caracterización de diferentes gasolinas utilizando la infraestructura que este laboratorio dispone.

El Laboratorio de Investigación en Procesos del Departamento de Ingeniería Química cuenta con diferentes estándares y en cantidad suficiente para crear bases de datos de espectros de infrarrojo y de masas, registrados en el mismo equipo donde se analizarán las muestras problema, para facilitar la confirmación de los hidrocarburos presentes en futuras gasolinas de interés. Además en diferentes laboratorios de la Facultad de Química se cuenta con de sistemas espectrométricos acoplados a cromatógrafos de gases para confirmar en un futuro aquellos hidrocarburos ausentes en los cromatogramas de referencia actuales.

Como en otros laboratorios de la UNAM, en el LIP se ha sido aplicado de manera segura el de hidrógeno como fase móvil durante tres años, la caracterización de diferentes gasolinas ha sido concluida en la mitad del tiempo de análisis señalado en los métodos internacionales normalizados para esta metodología, donde es señalado el uso de helio.

Quedó comprobado que la veracidad del Análisis Detallado de Hidrocarburos depende de la posibilidad de reproducir las condiciones de la separación que generó el cromatograma de referencia, la participación de un analista capacitado y de la correcta selección de una base de datos para disminuir los errores de reconocimiento por el programa de identificación.

Para el caso de las gasolinas mexicanas terminadas, la columna de cien metros de dimetilpolisiloxano debe tener la selectividad adecuada para resolver el tolueno y el 2,3,3-trimetilpentano. Los resultados en este trabajo y otro realizado recientemente, en el Laboratorio de Bacteriología y Fisicoquímica del Gobierno del Distrito Federal, permitió comprobar que las columna fabricadas por Supelco J&W son adecuadas para esta separación. Por otro lado, para lograr la resolución del metil *tert*-butil éter, el 2,3-dimetilbutano y el ciclopenteno es necesario iniciar la separación a 23 °C.

Para los productos de alquilación de isoparafinas con olefinas y de aromáticos con olefinas las columnas comerciales de dimetilpolisiloxano con cien metros de longitud tienen especificaciones adecuadas para realizar la separación con resolución adecuada. Cabe señalar que dependiendo del grado de detalle necesario es posible modificar posteriormente el programa de temperatura y la base de datos utilizados en este trabajo para optimizar el tiempo de análisis.

En el caso del reformado, también las especificaciones establecidas por los diferentes fabricantes de columnas para el análisis PONA son suficientes debido a que en la reformación las isoparafinas con Índice de Retención Lineal mayor a 630 están ausentes, por tanto, no habrá quien coeluya con el tolueno. El programa de temperatura también puede modificarse para acortar el tiempo de análisis de este tipo de muestras.

Existe una pequeña posibilidad de presencia del 2,3,3-trimetilpentano en la nafta desulfurada, sin embargo, como fue mencionado, es en la zona de índices entre 900 y 1100 donde se presentan mayores problemas de coelución de saturados y

aromáticos, aun disponiendo de mayor eficiencia al aplicar hidrógeno como fase móvil. En definitiva es necesario optimizar el programa de temperatura para resolver a los saturados de los aromáticos en esta zona o utilizar columnas con selectividad diferente para caracterizar correctamente este tipo de gasolinas.

De las técnicas de confirmación se pueden señalar algunos aspectos ya conocidos, el espectrómetro de infrarrojo permite distinguir los hidrocarburos saturados de las olefinas y a éstas de los aromáticos. El espectrómetro de masas GCQ de Finnigan presentó suficiente sensibilidad y proporcionó la masa molecular de un gran número de olefinas, naftenos y aromáticos. El hecho que en una trampa iónica permita mantener a los iones radicales con tiempo vida media suficientemente grande su registro en el detector dificulta la confirmación espectral por la comparación de espectros obtenidos en analizadores del tipo cuadrupolo.

La utilización conjunta de la espectrometría y un sistema de índices de retención facilita la caracterización de muestras desconocidas.

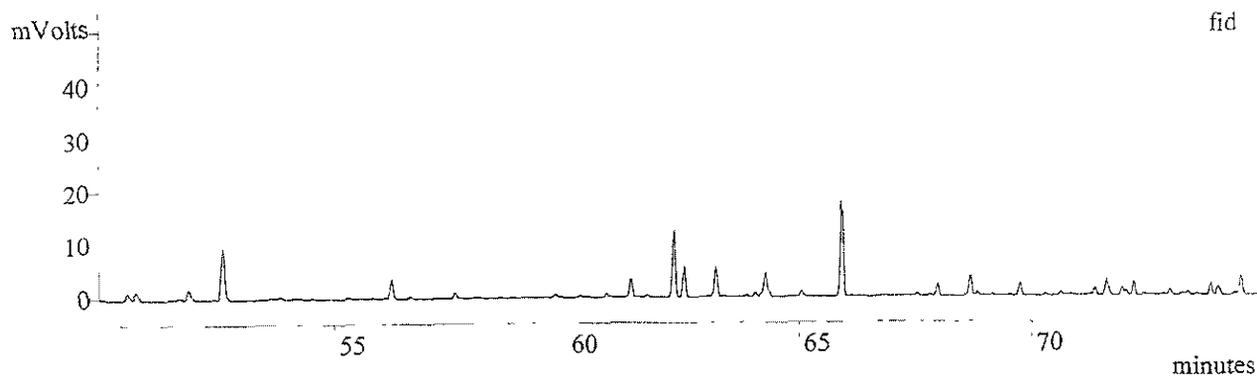
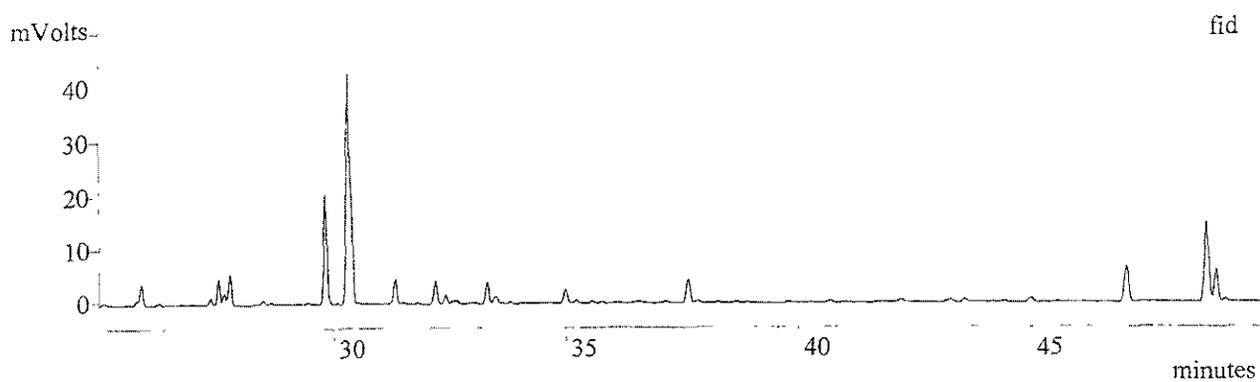
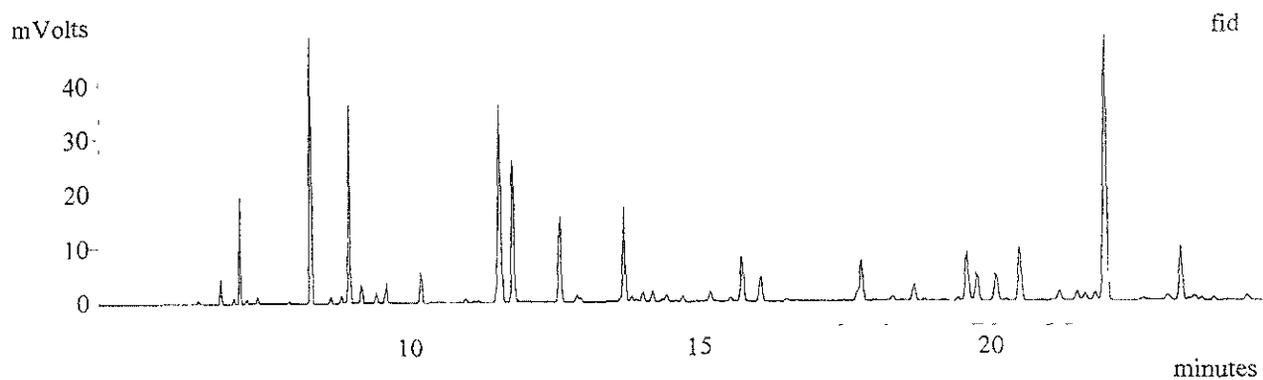
Bibliografía

1. Kovats E., *Helv. Chim Acta* **1958**, 41, 1915.
2. Mc Reynolds W.O, *Gas Chromatographic Retention Data*; Preston Industries Inc: Texas, **1966**, 144-145.
3. Ettre L. S., *Anal. Chem.* **1964**, 36 (8), 31 A.
4. Kovats E., *Chemia* **1968**, 22, 459.
5. Mazor L., Molnar E.B., *J. Gas Chromatogr.* **1968**, 6, 401.
6. Dahman G., Köser H.J.K., *J. Chromatogr.* **1968**, 171, 401.
7. Van den Dool, H., Kratz P.D., *J. Chromatogr.* **1963**, 11, 463.
8. Vigdergauz M. S., *Chromatographia*, **1971**, 4, 463.
9. Johansen N.G., Ettre L.S., *Chromatographia* **1982**, 5 (10).
10. Johansen N G., *DHAXMET4. Doc*, 4 th edition; Neil G. Johansen, Inc.: Colorado, **1994**,
11. *Annual Books of ASTM Standards*, Volúmenes 05(1), (2) y (3); ASTM: PA, USA **1996**.
12. *National Standard of Canada*, CAN/CGSB-3.0 No. 14.3-94; CGSB: Ottawa, **1994**.
13. Separation System Inc. *Sistema AHI*, Rev.90708sf: Florida, **1990**.
14. Sevcik J., *J. Chromatogr. Library*, **1976**, 4.
15. Snyder, Blumer L.M., *Constant peak Elution Temperature with GC columns of Different Diameter*. **1992**, Proceeding Fourth International Symposium on Capillary Chromatography.
16. Mendoza F. Ing., Tesis, Facultad de Química UNAM, México D.F., **1998**.
17. Peterson, Hirsh, *J. Lips. Res.* **1959**, 1, 132.
18. Debbrecht F.J. in *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3th edition; Grob R. L, Wiley Interscience **1995**; 460.
19. Varian S.A, Seminario Técnico, **1997**.
20. *Annual Books of ASTM Standards* D 5986-96; ASTM: PA, USA, **1996**.
21. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra Vapor Phase*, Pouchert, C.J., The Sigma-Aldrich Company; Milwaukee, **1989**.
22. NIST/ EPA/ NIH Mass Spectra Data Base; Standard Reference Data Program; NIST, Gaithersburg, M.D., April **1992**.
23. *GSQ Software Operator's Manual Volumene II Data Processing: Rev B*, Finnigan MAT.
24. Mc Reynolds W.O., *J. Chromatogr Sci.*, **1970**, 8, 685.
25. Rohrschneider, *J. Chromatogr* **1966**, 22, 6.
26. Chrompack; *Chrompack News* **1995**, 22, 4.
27. Rosas A., M. en C.; Tesis; Facultad de Química, UNAM; México D.F., **2000**.
28. Hernández O. Ing; Tesis; Facultad de Química, UNAM; México D.F., **1998**.
29. Rohrschneider *Advances in Chromatography* **1967**, 4, 333.
30. Air Liquid America Corporation, 2700 Post Oak Blvd, Houston Tx, USA.
31. Supelco Inc, Supelco Park, Bellefonte, PA USA.
32. Chrompack (actualmente Varian - Chrompack Internacional B.V.) Herculesweg 8, 4338 PL Middelburg, The Netherlands.
33. Varian Analytical Instruments, 2700 Mitchell Dr. Walnut Creek CA, USA.
34. J&W, 91 Blue ravine Road, Folson, California, 95630-4714, USA.

35. Finnigan Mat(actualmente Thermoquest, GC and GC/MS Division, Headquarters
Crewe Road, Wythenshawe, Manchester, M23 9BE, UK.
36. AC Controls, 3448 Progress drive, Belsalem, PA, USA.
37. Rangunathan N., Krock K., *J. Chromatogr A.* **1999**, 856,349.
38. Tudor, E. *J. Chromatogr A.* **1999**, 858,65.
39. Tudor, E. *J. Chromatogr A.* **1999**, 859,49.

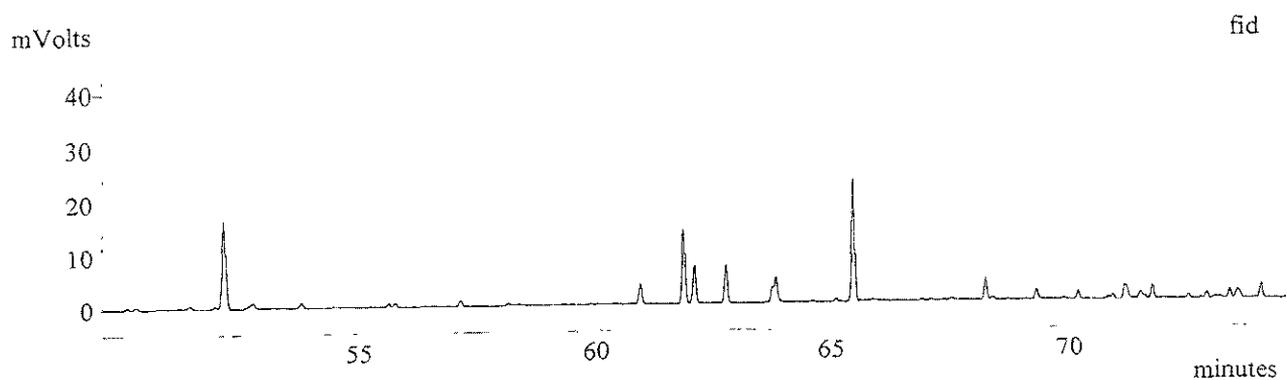
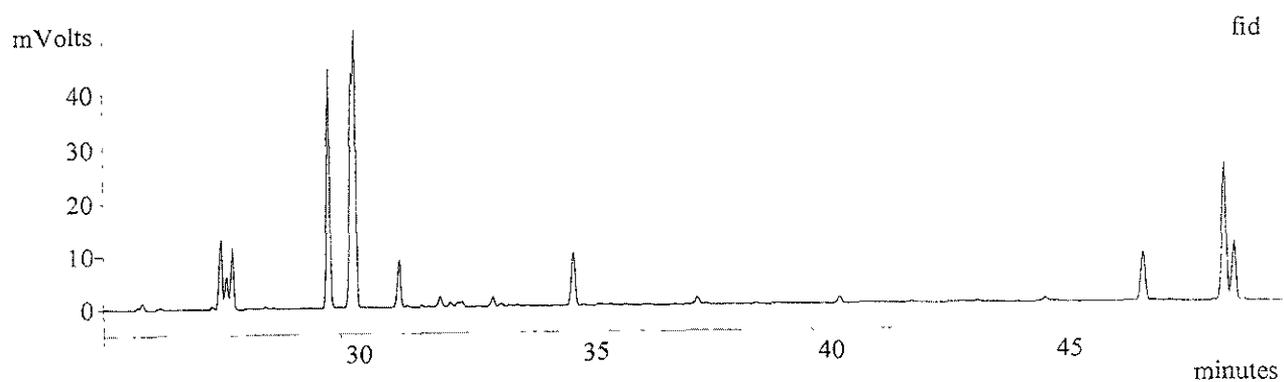
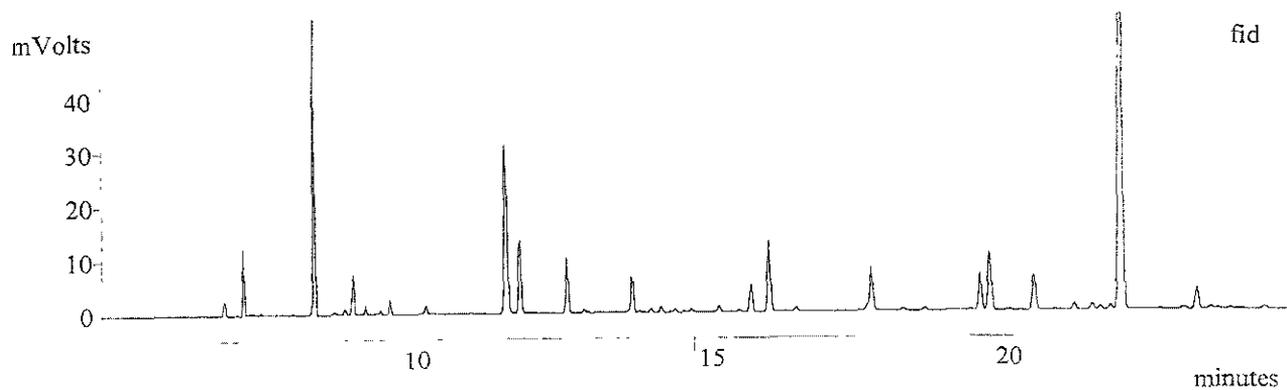
Anexos

A.1 Cromatogramas de Diferentes Gasolinas



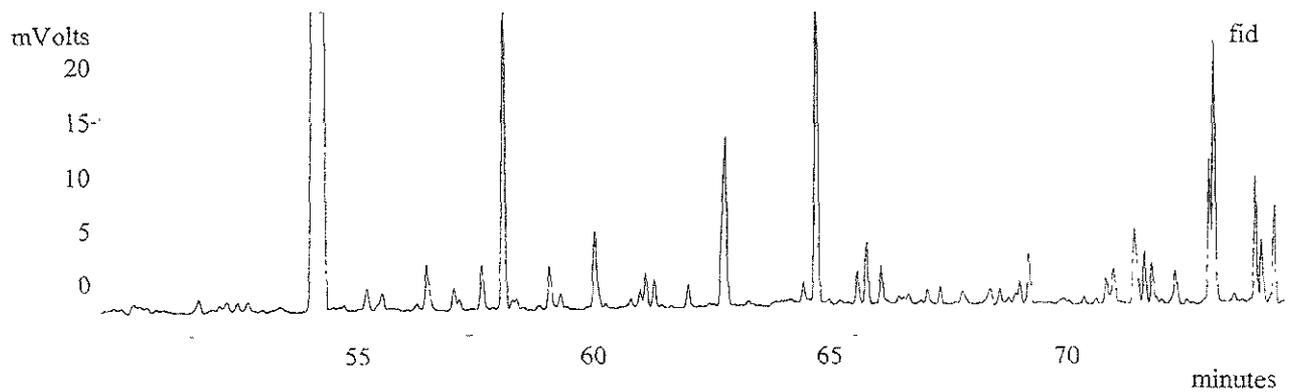
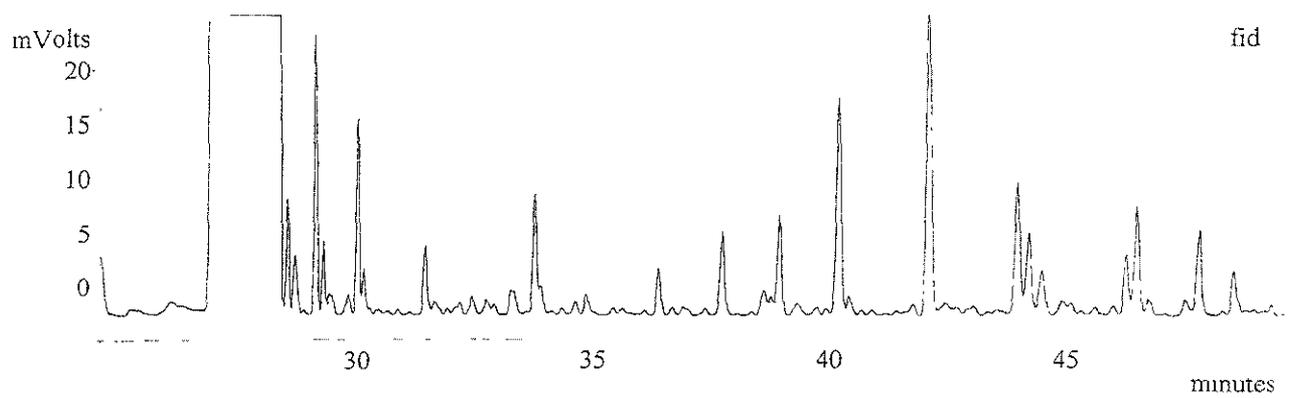
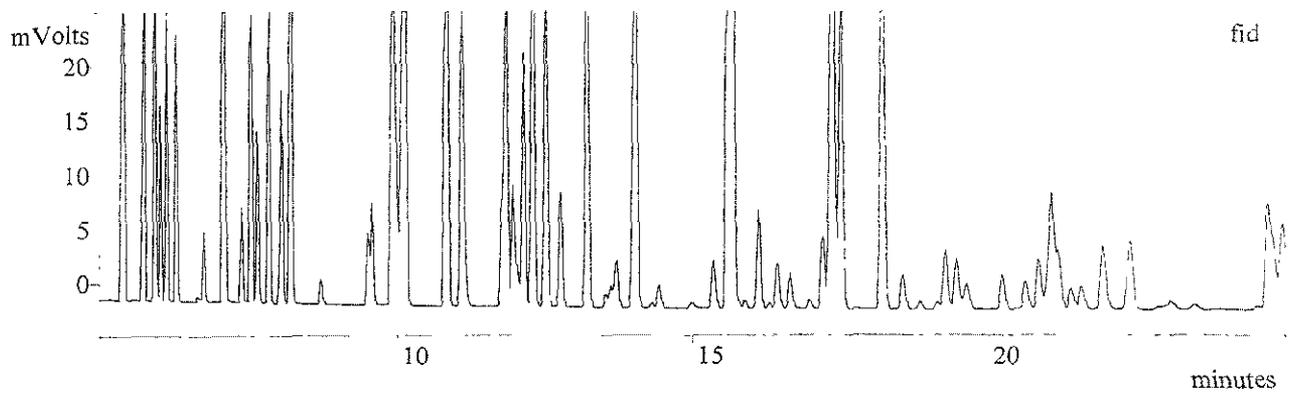
Separación de los hidrocarburos en una gasolina PEMEX Magna Sin, condiciones cromatográficas de la Tabla XII.

A.1 Cromatogramas de Diferentes Gasolinas



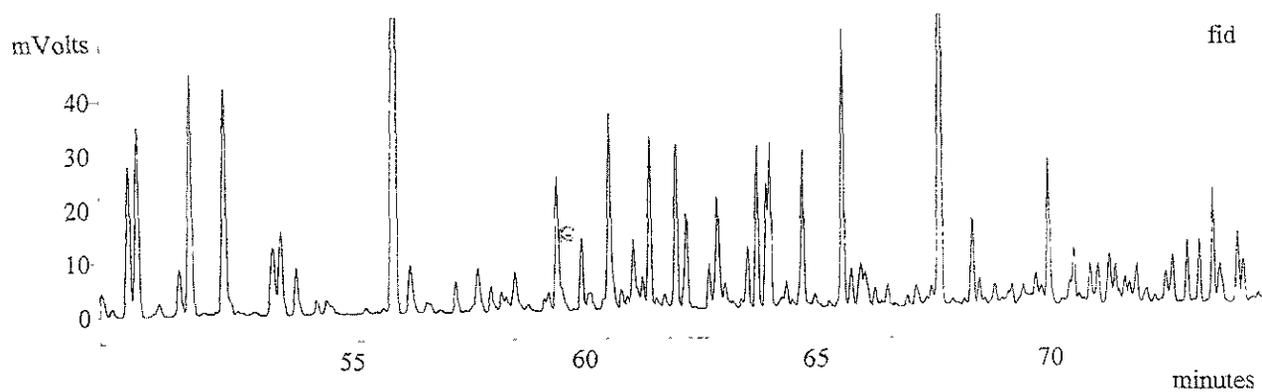
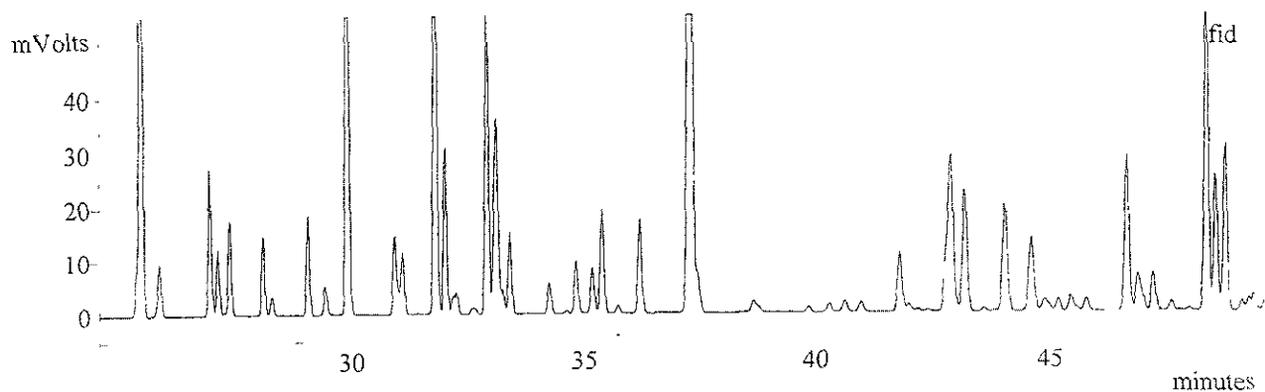
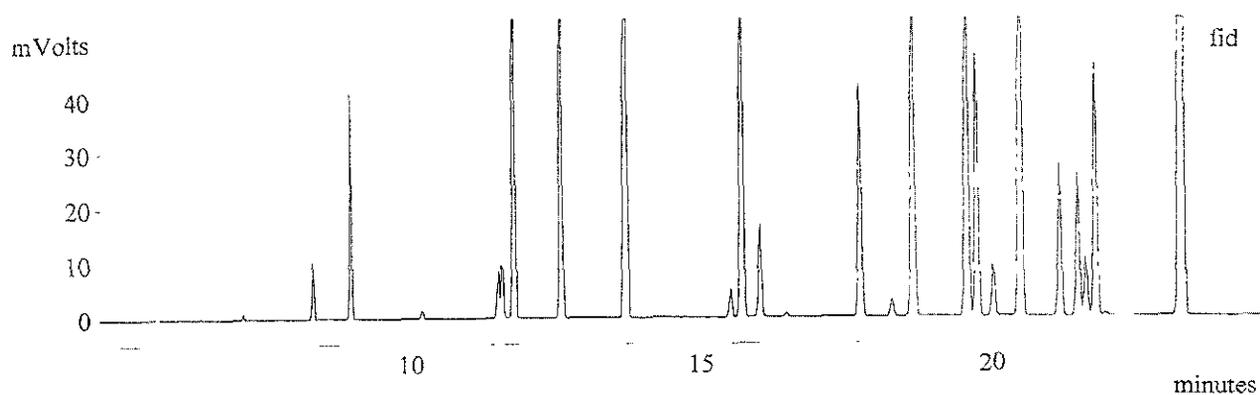
Separación de los hidrocarburos en una gasolina PEMEX Premium, condiciones cromatográficas de la Tabla XII.

A.1 Cromatogramas de Diferentes Gasolinas



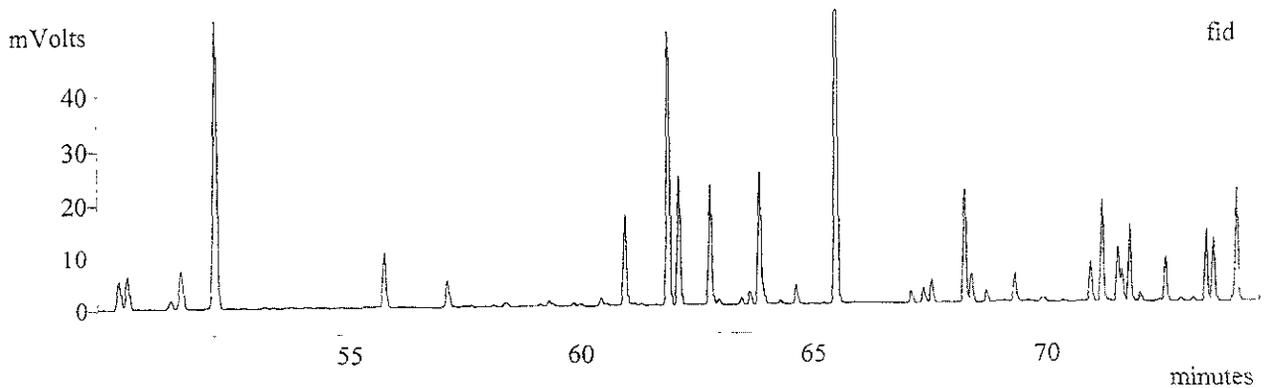
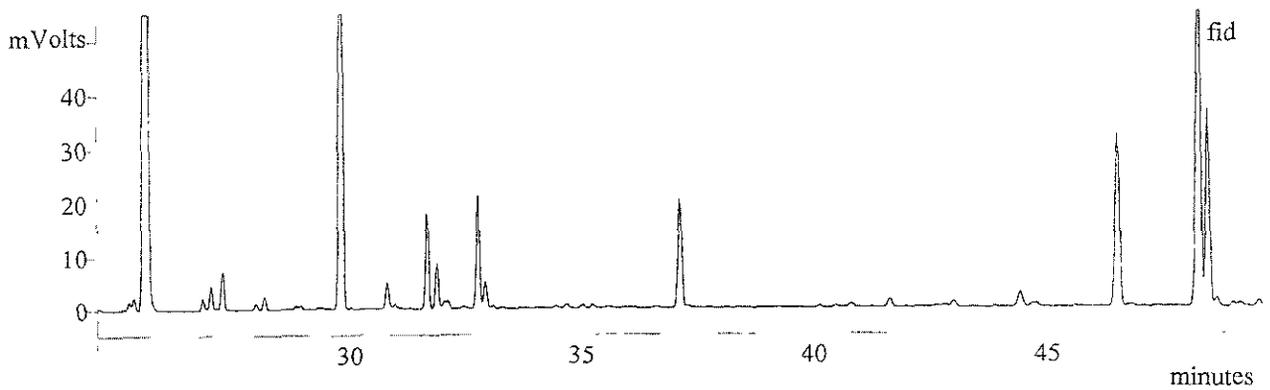
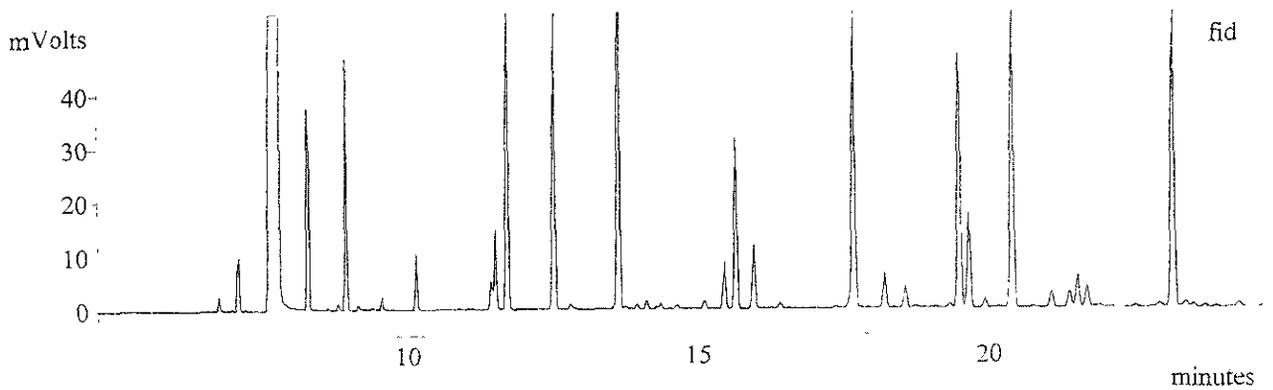
Separación de los hidrocarburos generados durante la alquilación del benceno con propileno, reacción sin inerte, condiciones cromatográficas de la Tabla XII.

A.1 Cromatogramas de Diferentes Gasolinas



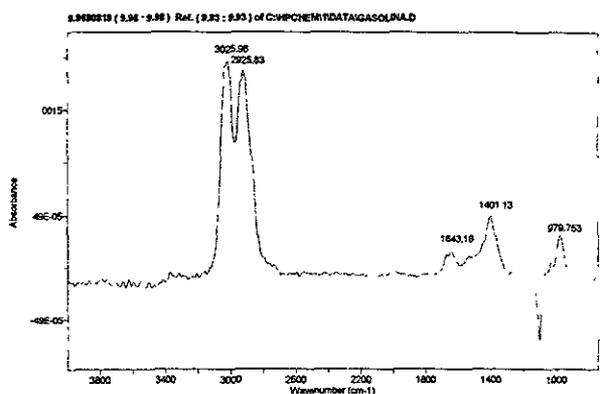
Separación de los hidrocarburos en una nafta desulfurada, condiciones cromatográficas de la Tabla XII.

A.1 Cromatogramas de Diferentes Gasolinas

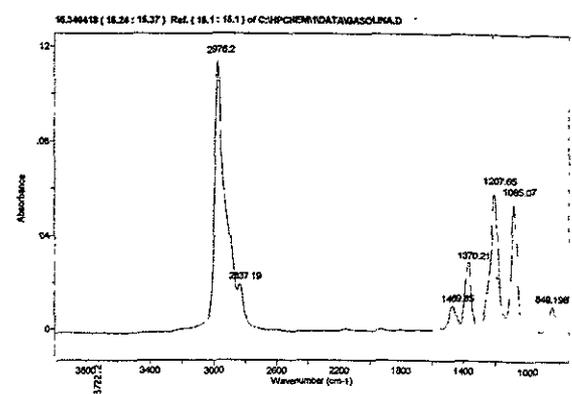


Separación de los hidrocarburos en un reformado, condiciones cromatográficas de la Tabla XII.

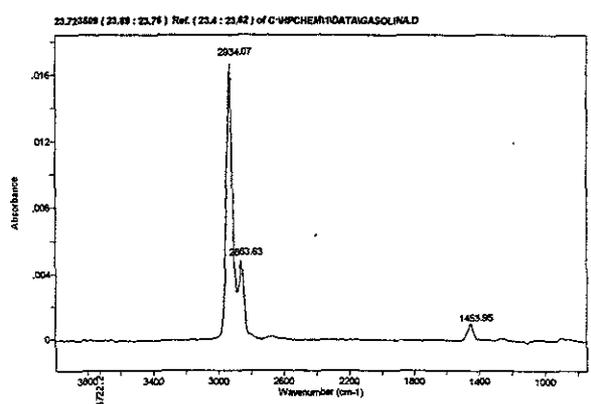
A.2 Espectros Infrarrojos en Fase Vapor de Hidrocarburos en Gasolina Terminada.



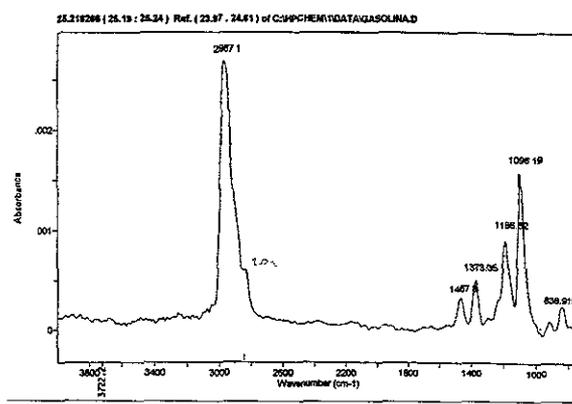
cis-2-buteno (I.R.L. = 416.245)



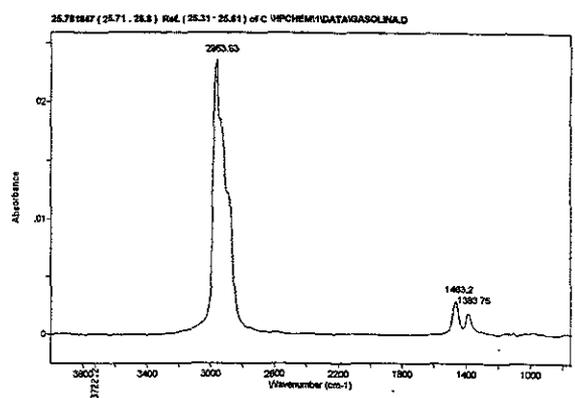
Metil *tert*-butil éter (I.R.L. = 554.189)



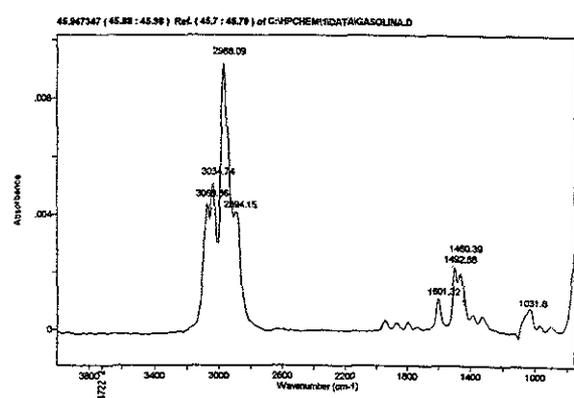
Ciclohexano (I.R.L. = 651.992)



Metil *tert*-amil éter (I.R.L. = 666.706)



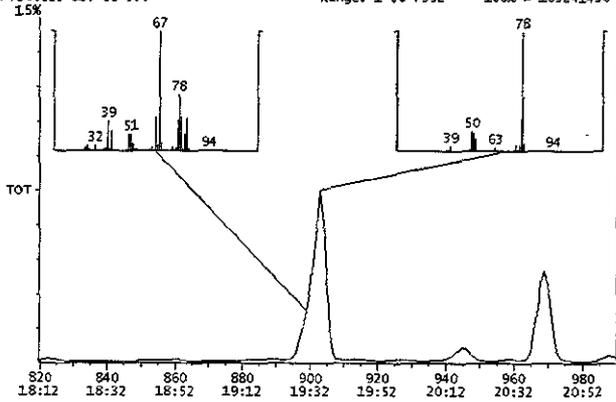
3-metilhexano (I.R.L. = 671.148)



Etilbenceno (I.R.L. = 849.981)

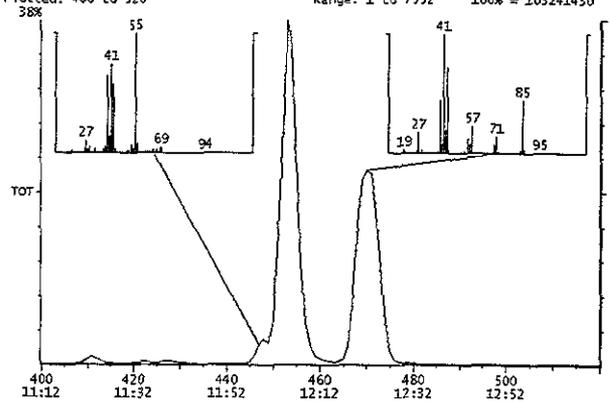
A.3 Espectros de Masas de Hidrocarburos, Trampa Iónica.

Chromatogram Plot File: C:\GCQ2 Date: Feb-25-1998 17:14:55
 Comment: magna, p=cte=44 psi
 Scan No: 990 Retention Time: 21:02 RIC: 239859 Mass Range: 17 - 100
 Plotted: 820 to 990 Range: 1 to 7552 100% = 103241430



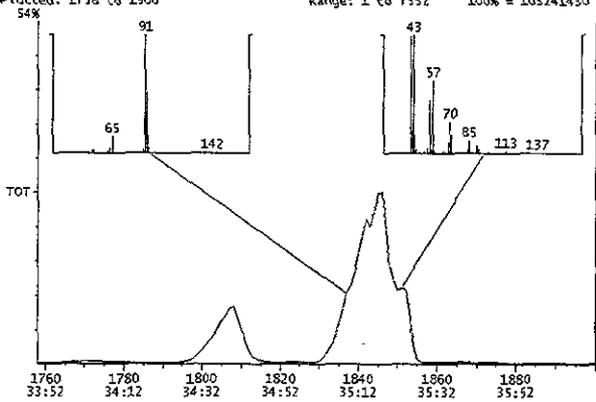
Izquierda: coelución del 1-metilciclopenteno con el benceno
 Derecha: benceno

Chromatogram Plot File: C:\GCQ2 Date: Feb-25-1998 17:14:55
 Comment: magna, p=cte=44 psi
 Scan No: 520 Retention Time: 13:12 RIC: 100105 Mass Range: 17 - 100
 Plotted: 400 to 520 Range: 1 to 7552 100% = 103241430



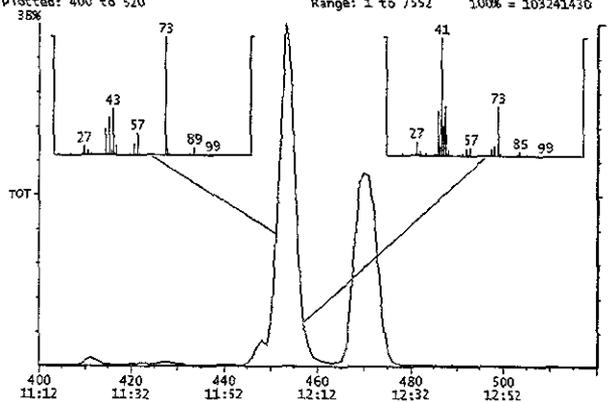
Izquierda: ciclopenteno
 Derecha: 2-metilpentano

Chromatogram Plot File: C:\GCQ2 Date: Feb-25-1998 17:14:55
 Comment: magna, p=cte=44 psi
 Scan No: 1900 Retention Time: 36:12 RIC: 73773 Mass Range: 40 - 149
 Plotted: 1758 to 1900 Range: 1 to 7552 100% = 103241430



Izquierda: tolueno
 Derecha: 2,3,3-trimetilpentano

Chromatogram Plot File: C:\GCQ2 Date: Feb-25-1998 17:14:55
 Comment: magna, p=cte=44 psi
 Scan No: 520 Retention Time: 13:12 RIC: 100105 Mass Range: 17 - 100
 Plotted: 400 to 520 Range: 1 to 7552 100% = 103241430



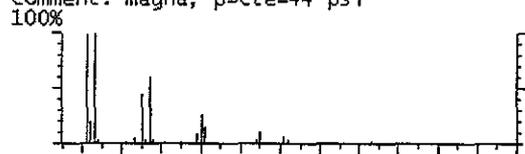
Izquierda: metil *tert*-butil eter
 Derecha: coelución del metil *tert*-butil eter con el 2,3-dimetilbutano

A.3 Espectros de Masas de Hidrocarburos, Trampa Iónica.

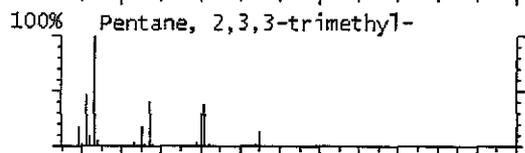
Library Search Results

Data File: C:\GCQ2
Comment: magna, p=cte=44 psi

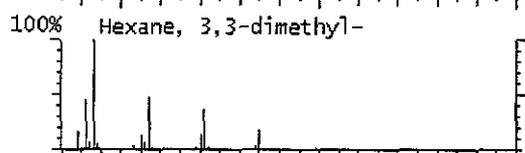
Acquired: Feb-25-1998 Scan number 1851



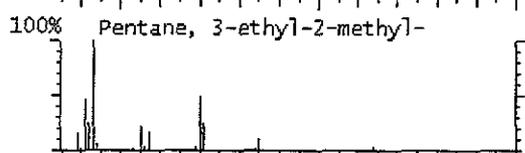
Subtracted Search
Scans: 1851-1851 - 1879-1882



CAS#: 560-21-4 Rank: 1
Purity: 767 Fit: 789 Rfit: 858
Index: 3088
Mol Wt: 114
Formula: C8.H18



CAS#: 563-16-6 Rank: 2
Purity: 738 Fit: 764 Rfit: 844
Index: 3095
Mol Wt: 114
Formula: C8.H18



CAS#: 609-26-7 Rank: 3
Purity: 736 Fit: 757 Rfit: 825
Index: 3098
Mol Wt: 114
Formula: C8.H18

Search Library: NIST

Search Type: Purity

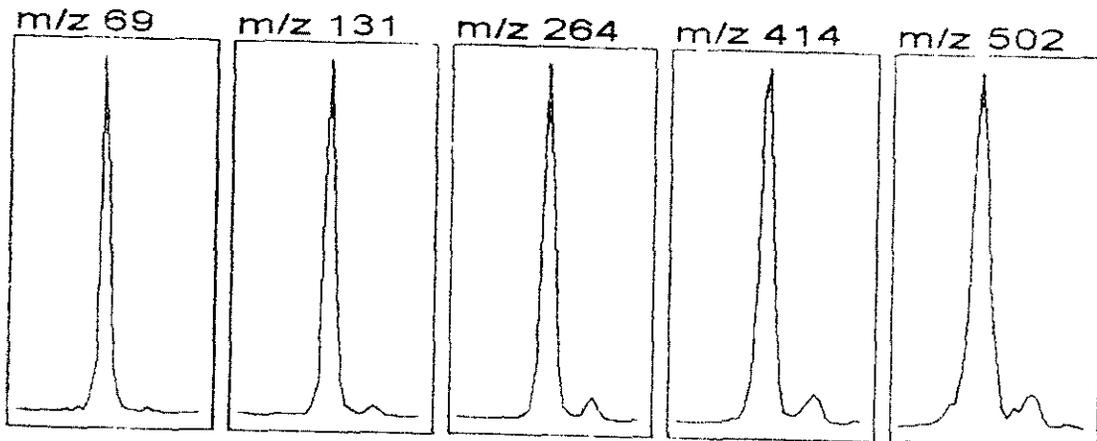
Comparación de espectros en biblioteca con el espectro experimental

A.4 Calibración del Espectrómetro de Masas.

GCQ Tune Report
Instrument: FQA13

24 Feb 1998 11:21 AM
Operator: GCQ

Tune was successful



<u>Theo</u>	<u>Actua</u>	<u>Intensit</u>	<u>% Base Pk</u>
69.0	68.9	3512617	43.8
131.0	131.0	8022321	100.0
264.0	264.0	3591237	44.8
414.0	414.0	418234	5.2
502.0	501.8	123984	1.5
613.9	613.9	21918	0.3

Calibration Parameters

Multiplier Volts = 1250.00
Multiplier Gain = 3.2e+005
AGC Target = 50.00
Mass Slope = 63.24
Mass Intercept = 327.06
Resej Slope = 0.0298
Resej Intercept = 4.15
Ionrf Coef 1 = 20.00
Ionrf Coef 2 = 0.05
First Ion Rf = 35.00
Second Ion Rf = 21.00
Rf Time = 0.75
QM Slope 0 = 70.39
QM Slope 1 = 70.37