



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE DESTILACIÓN SIMULADA (SIMDIS) Y SU UTILIZACIÓN EN EL DETERMINACIÓN DE NÚMERO DE OCTANO Y CETANO DE MUESTRAS COMERCIALES MEDIANTE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE, HACIENDO USO DE CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROSCOPIA DE MASAS.

(TESIS)

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

AGUILAR MEJÍA DANIEL

CIUDAD DE MÉXICO.

2019





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Manuel Vásquez Islas**

VOCAL: **Profesor: Rogelio Cuevas García**

SECRETARIO: **Profesor: José Oscar Humberto Pérez Díaz**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Alejandra Mendoza Campos**

2° SUPLENTE: **Profesor: Alberto Castellanos Campillo**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, CONJUNTO E, LABORATORIO 225, UNICAT (UNIDAD DE CATÁLISIS).

ASESOR DEL TEMA:

DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

SUPERVISOR TÉCNICO:

Mtro. en Ciencias Gilberto Alonso Ramírez

SUSTENTANTE:

DANIEL AGUILAR MEJÍA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo financiero de reactivos al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación (PAPIIT DGAPA-UNAM IN-113518) y al Programa de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (PAIP 5000-9072).

RESUMEN

Desde el año 2010 a la actualidad (2019), en México ha aumentado la cantidad de CO₂ (dióxido de carbono) como consecuencia de la combustión de carburantes (principalmente gasolina y diesel) en vehículos con motores de combustión interna.

La emisión de contaminantes proveniente de los vehículos, es un fenómeno inevitable, el cual representa un riesgo para la salud de los seres vivos, toda vez que contribuye a la formación de gases de efecto invernadero, siendo necesario mejorar la calidad de los carburantes para su mejor aprovechamiento, lo que generaría la disminución de emisiones contaminantes.

Actualmente, la forma de evaluar el cumplimiento de calidad y requerimientos ambientales para combustibles en México, corresponde a la NOM-016-CRE-2016 (especificaciones de calidad de productos petrolíferos), y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental). El cumplimiento de algunos requerimientos establecido en las normas, necesita el uso de equipos de gran tamaño y alto costo, por ejemplo: para evaluar la capacidad antidetonante de la gasolina, se realiza mediante un motor monocilindrico, complicándose su adquisición y acceso en la mayoría de los laboratorios. Por lo que la finalidad de esta tesis, es demostrar una forma alternativa para estimar la capacidad antidetonante/detonante, misma que se desarrolló validando el procedimiento con una muestra comercial de gasolina de índice de octano (Anti-knock index, AKI) conocido (87 octanos) y un número de cetano (CN) mayor a 45 para el diésel.

Por lo anteriormente descrito, en esta tesis se desarrolla una forma alternativa de estimar el AKI y CN la cual consiste en:

Implementar la técnica de destilación simulada (Simulate Distillation, SimDis) de acuerdo a los métodos de prueba ASTM D3710 (método estándar para la determinación de las temperaturas de ebullición de la gasolina por cromatografía de

gases) para la gasolina y ASTM D2887 (prueba estándar para la distribución de las temperaturas de ebullición de fracciones de petróleo por cromatografía de gases) para el diésel.

Caracterización de los carburantes mediante cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (MS).

Finalmente, la estimación del AKI como un promedio del número de octano de investigación (Research Octane Number, RON) y número de octano de motor (motor octane number, MON) calculadas por regresión lineal múltiple (ecuación generada de 51 gasolinas publicadas); y la estimación del NC mediante la curva de destilación y densidad de la muestra de diésel comercial.

Los resultados obtenidos son:

- Mayor resolución en los cromatogramas obtenidos por cromatografía de gases (GC) para las muestras comerciales y estándares de calibración de los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887.
- Mejor identificación de los componentes en las muestras comerciales mediante GC y espectrometría de masas (MS). Se identificaron 138 compuestos para la gasolina y 190 para el diésel, los cuales fueron clasificados en parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos (composición PIONA) para el análisis de las curvas SimDis.
- Obtención del AKI como un promedio del número de octano de investigación (RON) y número de octano de motor (MON) a partir de los componentes químicos identificados por GC-MS en la gasolina comercial, estimando los valores de RON y MON mediante regresión lineal múltiple. Los valores estimados son 93.38 ± 4.41 para RON, 89.58 ± 2.74 MON y un índice de octano (AKI) de 91.48.

- A partir de los datos obtenidos de la curva de destilación y la densidad a 15.6°C (60 F), se estimó el índice de cetano mediante la ecuación recomendada por el método de prueba ASTM D976. Obteniéndose un número de cetano calculado de 50 mediante la ecuación de ETHYL Corporation la cual es función del índice de cetano.
- Se valida la hipótesis planteada, la cual propone que los números de octano (RON y MON) y el número de cetano (CN) son función de los componentes que conforman la mezcla carburante.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	3
RESUMEN	4
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS.....	14
DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.....	17
JUSTIFICACIÓN.....	18
HIPÓTESIS	19
OBJETIVOS	20
Objetivos generales	20
Objetivos particulares	21
1. INTRODUCCIÓN	24
1.1 Situación actual en México.....	25
2. ANTECEDENTES	32
2.1 Método prueba ASTM D5307-07 (SimDis).....	33
2.2 Métodos para la predicción de ON en Gasolina.....	35
2.3 Métodos de estimación para el número de cetano (CN) en diésel.....	39
3. MARCO TEÓRICO	41
3.1 Gasolina	42
3.1.1 Propiedades físicas de la gasolina.....	42
3.1.2 Propiedades químicas (índice de octano)	45
3.2 Diésel.....	56
3.2.1 Propiedades físicas.....	56
3.2.2 Propiedades químicas	57
3.2.3 Propiedades de diésel en México.....	63
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	65
4.1 Resultado experimental y discusión de la densidad de la gasolina y diésel.....	69
4.2 Preparación de muestras, obtención de cromatogramas y su relación con la rampa de calentamiento.....	71

4.3 Predicción del método propuesto de las curvas de la Destilación Simulada (uso de las Normas ASTM D3710 y ASTM D2887).....	77
4.3.1 Calibración de método para predecir la SimDis utilizando compuestos ancla ..	77
4.3.2 Uso de los datos experimentales para la construcción de las curvas de SimDis D86 (TBP), SimDis D3710 (destilados ligeros) y SimDis D2887 (diésel).....	80
4.4 Identificación de los compuestos por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-FID – GC-MS).....	83
4.4.1 Resultados de espectrometría de masas en la muestra de gasolina	84
4.4.2 Resultados de espectrometría de masas en la muestra de diésel.....	87
4.5 Estimación de número de cetano (CN)	90
4.6 Obtención de la ecuación por regresión lineal múltiple para el índice de octano (AKI).....	91
5. CONCLUSIONES	101
6. SECCIÓN TÉCNICA.....	105
Cromatografía de gases.....	106
Destilación Simulada (SimDis).....	107
ASTM D2887-15®: Método estándar para la distribución de temperaturas de ebullición de fracciones de petróleo por cromatografía de gases.	108
ASTM D3710-95 ®: Método estándar para la distribución de temperaturas de ebullición de gasolina y fracciones de gasolina por cromatografía de gases.....	112
Espectrometría de Masas	114
Regresión Lineal Múltiple.....	117
Coeficientes con regresión estandarizados	118
Pruebas de significación	118
Supuestos del modelo de regresión lineal	118
Análisis de los residuos.....	119
Análisis de regresión por pasos (regresión Stepwise)	122
Criterio de selección de variables.....	122
Métodos de selección de variables.....	123
ANEXOS	125
Anexo 1A: Gasolinas de referencia (RON).....	126
ANEXO 1B: Gasolinas de referencia (MON)	127
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1-1: Crecimiento demográfico en México del año 1910 al 2015. Fuente: Encuesta Intercensal (2015). Población total. [Figura]. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/temas/estructura/>26
- Figura 1.1-2 Parque vehicular registrado por el gobierno y municipios del año 1990 al 2018. INEGI (2019). Vehículos de motor registraos en circulación registradas por los gobiernos estatales y municipales, de acuerdo con el tipo de vehículo y servicio que presta. [tabla]. Recuperado de <https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/>.....27
- Figura 1.1-3 Gases de efecto invernadero (de acuerdo con el Inventario Nacional de Efecto Invernadero): CO₂ (Dióxido de carbono), CH₄ (Hidrocarburos volátiles), N₂O (óxido nitroso), CN (carbón negro), HFC (Hidrofluorocarbonos), SF₆ (Hexafluoruros de azufre). Recuperado de <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>28
- Figura 1.1-4 Prospectiva de 2010, 2030 y 2050 de las muertes prematuras a causa de riesgos ambientales en México. Fuente: Anaí Velasco. 2010. Muertes prematuras por riesgos ambientales: Línea e base, 2010 a 2050. Recuperado de https://www.cemda.org.mx/wpcontent/uploads/2017/10/CEM_Calidad_combustibles.pdf.....29
- Figura 1.1-5 Combustibles derivados de la refinación del petróleo más vendidos en México. PEMEX refinación (2018). Valores de las ventas internas. Adaptado de <http://ebdi.pemex.com/bdi/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=RVALORI>....30
- Figura 1.1-6 Motor CFR de la marca Waukesha, usado para medir las propiedades antidetonantes de un combustible. Karim Lidia Poma (2004). Figura nº 11: Motor C.F.R. F-5 Waukesha. [figura]. Recuperado de Evaluación de la calidad del diesel 2 basado en sus propiedades cetánicas..... 31

Figura 2.1-1 Curva de destilación obtenida por David Mora, et al., con parafinas de C5 a C44. David Mora Atiés Rolando Marbot Ramada (2010). Curva de destilación obtenida para n-parafinas (C₅-C₄₄) [Figura]. Recuperado de Determinación de las fracciones del petróleo crudo con el empleo de la destilación simulada por cromatografía gaseosa como método alternativo. 34

Figura 2.2-1 Comparación de los números de octano de investigación estimados con mediciones del método de prueba ASTM D2699. N. Nikolaou (2004). Medición del RON (ASTM) contra el RON calculado RON (GC) por cromatografía de gases de 20 isomerados. [Figura]. Recuperado de A new non-linear calculation method of isomerization gasoline research octane number base don gas chromatographic data.38

Figura 2.2-2 a) Efectos sinérgicos, b) sin efecto, c) Efectos antagónicos, de la adición de una molécula al carburante base. Prasenjeet Ghosh (2006). [Figura]. Typical nonlinear interactions between two species x_1 and x_2 . For instance, x_1 could be a paraffin while x_2 could be a olefin. Curve a indicates positive interaction, curve b indicates no interaction, and curve c indicate negative interaction .Recuperado de Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model. 38

Figura 3.1.2-1 Ciclo termodinámico de Otto. Yolanda Mercedes (2014). Figura 2.2 Ciclo Otto teórico. Recuperado de Caracterización de un motor de combustión interna con dos tipos de combustible. 47

Figura 3.1.2.1-2 a) Aspiración, b) Compresión, c) Expansión, d) Escape. Yolanda Mercedes (2014). Figura 2.1 Tiempo de un Ciclo de Otto, a) Admisión, b) Compresión, c) Expansión, d) escape. Recuperado de Caracterización de un motor de combustión interna con dos tipos de combustible. 47

Figura 3.1.2.2-1 Gráfica de combustión normal, Picado ligero y Picado intenso en función del ángulo del cigüeñal y presión, la línea vertical marca el punto muerto superior. Adrián Álvarez (2017). Ilustración 8 Diferencias en combustión, gráficas

presión-ángulo de cigüeñal. Recuperado de Análisis experimental de combustión y mejora de un motor CFR para la medición del número de octano. 48

Figura 3.1.2.2-2 Daño producido por la detonación en un pistón. Adrián Álvarez (2017). Ilustración 9 Daño producido por la detonación de un pistón. Recuperado de Análisis experimental de combustión y mejora de un motor CFR para la medición del número de octano. 49

Figura 3.1.2.4-1 Comportamiento del RON respecto a la estructura y peso molecular de las parafinas. Figura 3 Antiknock level of paraffins. [Figura]. Recuperado de knocking Characteristics of Pure Hdrocarbons. 52

Figura 3.1.2.4-2 Efectos del peso molecular y estructura de las olefinas en el RON. ASTM STP 225 (2019). Figura 4 Antiknock level of heptanes. [Figura]. Recuperado de knocking Characteristics of Pure Hdrocarbons.53

Figura 3.1.2.4-3 RON de diferentes familias químicas, exceptuando a los compuestos oxigenados de acuerdo a su temperatura de ebullición. J. P. Wauquier. [Figura]. Figura 5.4 Índices de octano de las diferentes familias químicas de hidrocarburos. Recuperado de El refinado del petróleo. 55

Figura 3.2-1 Distribución del porcentaje de hidrocarburos de acuerdo al número de átomos del diésel. Patrick Szymowicz. [Figura]. Figura 2.6 Typical carbon number distribution from No. 2-D Diesel fuel. Recuperado de Analytical and experimental investigation of multi-component surrogate diesel fuels. 57

Figura 3.2.2-1 Graficas del ciclo de diésel en función del Volumen-Presión y Temperatura-Entropía. Jairo Marcelo Reibán. Figura 1.16. Ciclo ideal Diesel. Recuperado de Análisis del balance energético e implementación de un banco didáctico con visualización de datos en tiempo real en un motor Toyota 2B diesel para el laboratorio de ingeniería automotriz. 60

Figura 3.2.2-2 Etapas del ciclo de diésel. Graficas del ciclo de diésel en función del Volumen-Presión y Temperatura-Entropía. Jairo Marcelo Reibán. Figura 1.15. Tiempos del motor diesel. Recuperado de Análisis del balance energético e

implementación de un banco didáctico con visualización de datos en tiempo real en un motor Toyota 2B diesel para el laboratorio de ingeniería automotriz.	60
Figura 3.2.2.1 -1 Relación de composición-número de cetano. Karim Lidia Poma (2004). [Figura]. Figura 9: Relación composición-Nº Cetano. Adaptado de Evaluación de la calidad del diesel 2 basada en sus propiedades cetánicas.	62
Figura 4.1-1 Medición de la densidad con el equipo utilizado. Fuente propia	70
Figura 4.2-1 Cromatogramas obtenidos de CG-FID, para la gasolina (A-2), diésel (B-2). Fuente propia.	74
Figura 4.2-2 Área correcta de corte de las muestras de gasolina y diésel. Fuente propia	74
Figura 4.3.1-1 Cromatogramas de los compuestos de calibración de la gasolina y el diésel. Fuente propia.	78
Figura 4.3.1-2 Curva de destilación SimDis de los compuestos de calibración de la gasolina. Fuente propia.	79
Figura 4.3.1-3 Curva de destilación SimDis de los compuestos de calibración del diésel. Fuente propias.	80
Figura 4.3.2-1 Curvas de SimDis de la gasolina y diésel. Fuente propia.	81
Figura 4.4-1 Cromatogramas traslapados de la gasolina con su calibración. Fuente propias.	84
Figura 4.4-2 Cromatogramas traslapados del diésel con su calibración. Fuentes propias.	84
Figura 4.4.1-1 Porcentaje en volumen de acuerdo al número de átomos de carbono del compuesto y familia química. Fuente propia.	86
Figura 4.4.1-2 Curva SimDis y distribución de los átomos de carbono en el cromatograma de la gasolina. Fuente propia.	87

Figura 4.4.2-1 Distribución de los compuestos contenidos en el diésel por su familia y número de átomos de carbono. Fuente propia	89
Figura 4.4.2-2 Distribución de los compuestos del diésel y su curva de destilación. Fuente propia.	90
Figura 4.6-1 Diagrama de dispersión de las gasolinas publicadas, analizadas por su familia química. Fuente propia.....	94
Tabla 4.6-2 Diagrama de dispersión de las gasolinas publicadas (MON), de acuerdo a su familia química. Fuente propia.	94
Figura 4.6-3 Distribución de los residuos para el RON. Fuente propia	98
Figura 4.6-4 Correlaciones de Pearson entre las variables explicativas. Fuente propia.	99
Figura 4.6-5 Distribución de los residuos para los errores estándar de MON. Fuente propia.	100
Figura 4.6-6 Correlaciones de Pearson entre las variables. Fuente propia	100
Figura 6.1-1 Cromatograma del efecto de la temperatura en la separación de picos.	107
Figura 6.2.1-1 Muestra de calibración obtenida por la ASTM D2887. Cromatograma de una muestra de calibración por destilación simulada, donde el estándar corresponde a n-parafinas. ASTM (2015). Fig. 2 Typical Calibration Curve. [Figura]. ASTM D2887-15 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum fractions by Gas Chromatography.....	109
Figura 6.2.2-1 Respuesta molar relativa en función del peso molecular de n-parafinas. ASTM (1999) Relative Molar Response versus Molecular Weight for n-Paraffins. [Figura]. Recuperado de Método de prueba estándar para la distribución de las temperaturas de ebullición de la gasolina y sus fracciones por cromatografía de gases.	111

Figura 6.3-1 Espectro de masa en diferentes representaciones. Kenneth A Rubinson. Figura 12.2 Tres representaciones del espectro de masas de un compuesto. [Figura]. Recuperado de Análisis Instrumental.115

Gráfica 6.4.4.2-1 Histograma de los residuos tipificados en una curva. Marín J. M. Figura 18.9 Histograma de los residuos tipificados. [Figura]. Recuperado de Análisis de regresión lineal. El procedimiento Regresión lineal..... 117

Gráfica 6.4.4.2-2 Gráfica de probabilidad normal. Marin J. M. Figura 18.10 Grafico de probabilidad normal de los residuos. [Figura]. Recuperado de Análisis de regresión lineal. El procedimiento Regresión lineal..... 121

Gráfica 6.4.4.3-1 Diagrama de regresión parcial. Marin J. M. Figura 18.11 Grafico de regresión parcial (salario por salini). [Figura]. Recuperado de Análisis de regresión lineal. El procedimiento Regresión lineal. 122

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1-1 Crecimiento demográfico en México del año 1910 al 2015. Fuente: Encuesta Intercensal (2015). Población total. [Tabla]. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/temas/estructura/> 26

Tabla 1.1-2 Parque vehicular registrado por los gobiernos estatales y municipales del año 1991 al 2018 en México. Fuente: INEGI (2019). Vehículos de motor registraos en circulación registradas por los gobiernos estatales y municipales, de acuerdo con el tipo de vehículo el servicio que presta. [tabla]. Recuperado de <https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/> 27

Tabla 2.1-1 Distribución de los rangos de ebullición para la Nafta, Turbo, diésel, Gasóleo de Vacío y residuo con su respectivo volumen obtenido por Cromatografía de gases. David Mora Atiés Rolando Marbot Ramada (2010). Curva de destilación obtenida para n-parafinas (C ₅ -C ₄₄) [Figura]. Recuperado de Determinación de las fracciones del petróleo crudo con el empleo de la destilación simulada por cromatografía gaseosa como método alternativo.	35
Tabla 3.1-3 Propiedades fisicoquímicas de la gasolina en México. PEMEX (2018). Hoja de datos de seguridad Gasolinas PEMEX Premium y PEMEX Magna. [Tabla]. Recuperado de https://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/refinados/HDS%20SAC%20Gasolinas%20(Premium%20y%20Magna)%20TRI-7.pdf	43
Tabla 3.1.2.3-1 Condiciones de operación para la medición del RON y el MON. Fuente propia	51
Tabla 4.1-1 Medición de la densidad a 15.6 °C, los valores promedio se muestran en negritas. Fuente propia.....	70
Tabla 4.1-2 Valores experimentales del IMP. Luis Leobardo Díaz (2018). Cuadro 3 Características de la gasolina utilizadas. [Tabla]. Adaptado de Informe técnico “Evaluación de gasolinas E10 en automotores”.	71
Tabla 4.2-1 Concentración de las muestras ocupadas para la implementación de los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887. Fuente propia.....	72
Tabla 4.2-2 Composición de la muestra de calibración del diésel. Fuente propia. .	72
Tabla 4.2-3 Composición de la muestra de calibración de la gasolina. Fuente propia.	73
Tabla 4.2-4 Condiciones de operación en la columna cromatográfica. Fuente propia.	
Tabla 4.2-5 Valores de los coeficientes y temperaturas para ASTM D2887 a ASTM D86. ASTM D2887. TABLA X4.1 Coeficientes de correlación. [Tabla]. Prueba	

estándar para la determinación de las temperaturas de ebullición de fracciones del petróleo por cromatografía de gases.	76
Tabla 4.2-6 Relación entre temperatura de ebullición (Teb), % volumen de evaporación y temperatura calculada ASTM D86. Fuente propia.....	77
4.3.1-1 Resultados Curva de Calibración de la gasolina. Fuente propia.	79
4.3.1-2 Resultados Curva de calibración del diesel. Fuente propia.	79
Tabla 4.3.2-1 Resultados experimentales de SimDis para la gasolina y el diésel. Fuente propia.	81
Tabla 4.3.2-2 Comparación de resultados experimentales con el Instituto Mexicano del Petróleo para la gasolina y Castillo Hernández P. para el diésel. Adaptado de Castillo Hernández P (2010). Tabla 6 Valores promedio de la destilación de las mezclas diesel-etanol. [Tabla]. Adaptado de Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diesel mexicanos reformulados con etanol.	82
Tabla 4.4.1- 1 Concentración (en % volumen) de los compuestos químicos de acuerdo a su familia química, procedentes de la CG-MS de la muestra de gasolina. Fuente propia.	85
Tabla 4.4.2-1 Porcentaje en volumen de acuerdo al número de átomos de carbono del compuesto y familia química. Fuente propia.	88
Tabla 4.6-1 Valores obtenidos por el método Stepwise calculados por el programa RStudio para RON. Fuente propia.	97
Tabla 4.6-2 Resultados de la aplicación del método Stepwise calculados por el programa RStudio para el MON. Fuente propia.	98
Tabla 6.2.1-1 Condiciones de operación ASTM D2887. ASTM D2887. Tabla 1 Condiciones típicas de operación. [Tabla]. Prueba estándar para la determinación de las temperaturas de ebullición de fracciones del petróleo por cromatografía de gases.....	110

Tabla 6.2.1-2 Coeficientes de correlación correspondientes a la ecuación 5.1.2-1. ASTM D2887 (2015). TABLA X4.1 Coeficientes de correlación. [Tabla]. Prueba estándar para la determinación de las temperaturas de ebullición de fracciones del petróleo por cromatografía de gases.....	112
Tabla 6.2.1-2 Coeficientes de correlación correspondientes a la ecuación 6.1.2-1	113
6.2.2-1 Condiciones de operación ASTM D3710. Fuente propia	114
Anexo 1A: Gasolinas de referencia (RON). Adaptado de Diversa fuentes.....	126
A Anexo 1B: Gasolinas de referencia (MON). Adaptado de Diversas fuentes....	127

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

Se realizó una metodología para la estimación del índice de octano (AKI) y número de cetano (CN), a partir de los componentes químicos de las muestras carburantes. Aspecto que conlleva a determinar la composición del combustible empleado y los efectos que existen entre las moléculas que conforman la mezcla de cada carburante, para poder ser aplicado a una ecuación por propiedades molares parciales (generada por regresión lineal múltiple de gasolinas publicadas), implicando la caracterización de los combustibles comerciales (gasolina magna 87 con un índice de octano de 87 y diésel con un número de cetano mínimo de 45), obtenidos de una gasolinera ubicada en boulevard Manuel Ávila Camacho. El método propuesto consistió en implementar la técnica de destilación simulada (Simulate Distillation, SimDis) mediante los métodos de prueba ASTM D3710 (distribución de las temperaturas de ebullición de la gasolina y sus fracciones por cromatografía de gases) para la muestra de gasolina y la ASTM D2887 (distribución de las temperaturas de ebullición de fracciones derivadas del petróleo crudo) para

la muestra de diésel, con el propósito de la generación de sus curvas de destilación mediante cromatografía de gases (GC); aunado a esto, se realizó espectrometría de masas (MS) en ambas muestras comerciales para su caracterización; finalmente, se estimó el AKI como el promedio de número de octano de motor (MON) y número de octano de investigación (RON), los cuales se determinaron mediante el uso de una ecuación de regresión lineal múltiple como función del contenido en volumen de composición PIONA (parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y adicionalmente, oxigenados), para la validación del método se compara el resultado con valores publicados por el Instituto Mexicano del Petróleo. Para el caso del diésel, se realizó GC-MS en la muestra comercial, pero a diferencia de la gasolina, la estimación del número de cetano se realizó mediante la ecuación propuesta por la ASTM D976 (Método de prueba estándar para índice de cetano calculado) la cual implica el uso de los resultados de la curva de destilación y la densidad del diésel.

También se logró mejorar los resultados de los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887, se describen a continuación las mejoras:

- Una mayor resolución en los cromatogramas debido al uso de una columna empacada más eficiente.
- Lo anterior permitió una mejor identificación de los componentes en las muestras comerciales.

JUSTIFICACIÓN

Cómo consecuencia de la dificultad que representa el acceso de un motor CFR (motor monocilindrico que mide la capacidad antidetonante de un carburante) en la mayoría de laboratorios debido a su costo, tamaño e importancia como criterio de calidad de control de emisiones para vehículos con motores de combustión interna; es necesario la implementación de un método que sea comparable a los límites

establecidos de capacidad antidetonante por las Normas Oficiales Mexicanas NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental) y NOM-016-CRE-2016 (especificaciones de calidad de productos petrolíferos). Asimismo, otros requisitos que resultan de importancia para el cumplimiento de las NOM's corresponde a la curva de destilación y contenido de parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (composición PIONA). Por lo que es necesario el desarrollo de una metodología que:

- 1) Estime el número de octano del motor (MON) y numero de octano de investigación (RON) para la obtención del índice de octano (AKI) de la gasolina; y el número de cetano (CN) para el diésel. Los cuales sean comparables con los resultados que se obtendrían si se realizara la prueba de antidetonación/detonación en un motor de prueba CFR.
- 2) Estime las curvas de destilación y el porcentaje en volumen de composición PIONA para la gasolina y diésel (debido a que son los productos derivados de la refinación del petróleo de mayor venta en el país).

HIPÓTESIS

Se han desarrollado modelos que estiman los números de octano de investigación (RON) y numero de octano de motor (MON) para el cálculo posterior al índice de octano (AKI); sin embargo, no proporcionan información con respecto a los efectos que tendría un tipo de molécula u otra en la mezcla. Por otra parte, el sentido de la química nos hace pensar que todas las propiedades de la mezcla dependen de sus componentes químicos. En el índice de octano y número de cetano, aunque diferentes, ambos son función de su composición; por lo que podemos plantear que:

Los números de octano (RON y MON) y el número de cetano (CN) son una función de la composición del carburante.

Por lo que se propone que, es posible establecer una relación entre el contenido de cada componente y los ON y CN final. Para ello se utilizará regresión lineal múltiple, con la finalidad de generar un modelo que estime los ON que proporcione información de su comportamiento entre los tipos de hidrocarburos presentes en el combustible a nivel PIONA (parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) y adicionalmente, compuestos oxigenados.

Para el caso del diésel, se estimará mediante su curva de destilación y densidad, la cual, al igual que la gasolina, dependen de la composición.

OBJETIVOS

Objetivos generales

- 1) Estimar el número de octano de investigación (RON) y número de octano de motor (MON) mediante la implementación de la técnica de destilación simulada (Simulate Distillation, SimDis) y espectrometría de masas (MS) de una muestra de gasolina comercial de octanaje conocido (gasolina magna de 87 octanos) con una ecuación de regresión lineal múltiple (generada de 51 gasolinas de números de octano y porcentaje en volumen de parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, conocidos) para la obtención del índice de octano (AKI).
- 2) Estimar el índice y número de cetano (CN) a partir de la curva de SimDis y densidad de una muestra comercial de diésel (número de cetano mínimo de

45) mediante la ecuación propuesta por el método de prueba ASTM D976 (método de prueba estándar para la estimación del índice de cetano calculado) y la ecuación de Ethyl Corporation para el cálculo de número de cetano de la muestra comercial diésel (numero de cetano mínimo: 45).

Objetivos particulares

- 1) Caracterización de la gasolina y diésel comerciales de acuerdo con los método de prueba ASTM D3710 (método de prueba estándar para la determinación del rango de temperaturas de ebullición de la gasolina y sus fracciones por cromatografía de gases) y D2887 (método de prueba estándar para la determinación del rango de ebullición de las fracciones del petróleo por cromatografía de gases); pero, con una columna capilar que permite una mejor separación de los componentes en la gasolina y diésel, y su identificación por espectrometría de masas a nivel de composición PIONA (parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y adicionalmente oxigenados).
- 2) Reproducción de las curvas SimDis del método de prueba ASTM D3710 y D2887.
- 3) Determinación de los coeficientes para los modelos (ecuaciones 1 y 2) utilizando datos de composición PIONA (parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) de 52 gasolinas publicadas (anexo 1A y 1B), para la estimación del AKI (ecuación 3).

$$\begin{aligned}
 RON &= \beta_0 + \beta_p \sum_{i=1}^n \frac{RON_{p20\%}}{RON_p} * y_i * RON_{p20\%} + \beta_{ip} \sum_{i=1}^n \frac{RON_{ip20\%}}{RON_{ip}} * y_i * \\
 &RON_{ip20\%} + \beta_o \sum_{i=1}^n \frac{RON_{o20\%}}{RON_o} * y_i * RON_{o20\%} + \beta_n \sum_{i=1}^n \frac{RON_{n20\%}}{RON_n} * y_i * \\
 &RON_{n20\%} + \beta_a \sum_{i=1}^n \frac{RON_{a20\%}}{RON_a} * y_i * RON_{a20\%} + \beta_{ox} \sum_{i=1}^n \frac{RON_{ox20\%}}{RON_{ox}} * y_i * \\
 &RON_{ox20\%} \dots \dots \dots (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
MON &= \beta_0 + \beta_p \sum_{i=1}^n \frac{MON_{p20\%}}{MON_p} * y_i * MON_{p20\%} + \beta_{ip} \sum_{i=1}^n \frac{MON_{ip20\%}}{MON_{ip}} * y_i * \\
&MON_{ip20\%} + \beta_o \sum_{i=1}^n \frac{MON_{o20\%}}{MON_o} * y_i * MON_{o20\%} + \beta_n \sum_{i=1}^n \frac{MON_{n20\%}}{MON_n} * y_i * \\
&MON_{n20\%} + \beta_a \sum_{i=1}^n \frac{MON_{a20\%}}{MON_a} * y_i * MON_{a20\%} + \beta_{ox} \sum_{i=1}^n \frac{MON_{ox20\%}}{MON_{ox}} * y_i * \\
&MON_{ox20\%} \dots \dots \quad (2)
\end{aligned}$$

$$AKI = \frac{RON+MON}{2} \dots \dots \quad (3)$$

Donde

RON= Numero de octano de investigación.

MON= Numero de octano del motor.

AKI= Índice de octano.

$\beta_{piona-ox}$ = Coeficientes estimados mediante regresión lineal múltiple para parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y oxigenados.

Y_i =fracción volumen del compuesto determinado por CG.

$RON_{20\%}$ = valor de RON al 20% de una mezcla hipotética de composición: 20% de la molécula pura con 80% (60:40 de iso-octano, n-heptano).

$MON_{20\%}$ = valor de MON al 20% de una mezcla hipotética de composición: 20% de la molécula pura con 80% (60:40 de iso-octano, n-heptano).

- 4) Determinación del número de cetano mediante su curva de destilación y densidad, siguiendo la ecuación de estimación del *Método de prueba ASTM D976* (Método de prueba estándar para el índice de cetano calculado de combustibles destilados).
- 5) Obtención de una mejor resolución de los componentes de estándar de calibración a las obtenidas en la norma ASTM D3710.
- 6) Estimación de algunos requerimientos (RON, MON y AKI de la gasolina; CN del diésel; composición en volumen a nivel PIONA y curvas de

destilación de ambas muestras) de las Normas ambientales NOM-016-CRE-2016 (especificaciones de calidad de productos petrolíferos), y NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental) para la gasolina y diésel.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Situación actual en México

México es un país que ha tenido un crecimiento demográfico según lo reportado en el INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), se estima que la población actual en México corresponde a 126,740,000 millones de habitantes [1] (tabla 1 y figura 1) y de acuerdo a la tendencia, se espera que el número de habitantes en el país hacienda a 500,000,000 de habitantes.

Tabla 1.1-1 Crecimiento demográfico en México del año 1910 al 2015

Periodo	Número de personas	Periodo	Número de personas
1910	15,160,369	1980	66,846,833
1921	14,334,780	1990	81,249,645
1930	16,552,722	1995	91,158,290
1940	19,653,552	2000	97,483,412
1950	25,791,017	2005	103,263,388
1960	34,923,129	2010	112,336,538
1970	48,225,238	2015	119,938,473

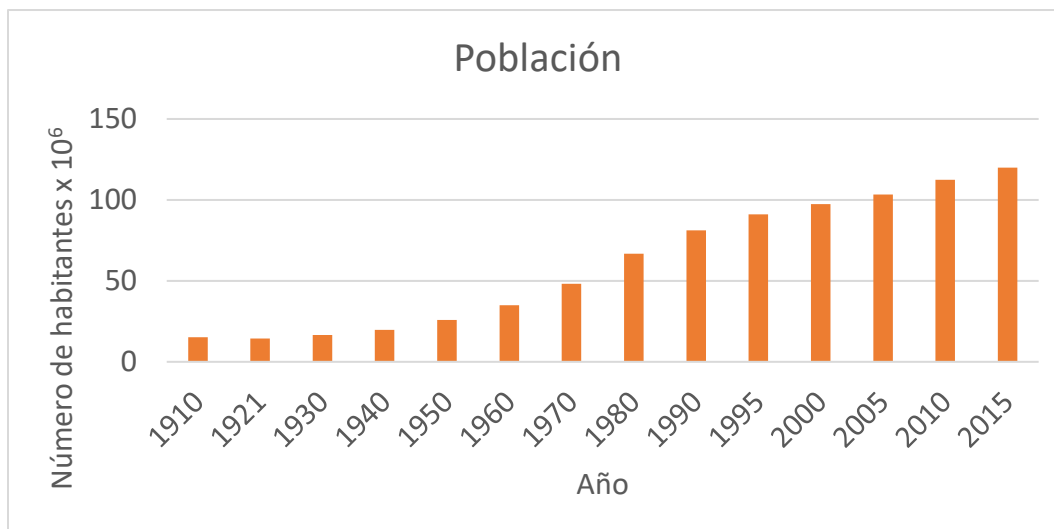


Figura 3.1-1 Gráfica de crecimiento demográfico en México del año 1910 al 2015

Uno de los fenómenos derivados de dicho crecimiento es el aumento de adquisición de vehículos, los cuales, actualmente representan una necesidad para transporte público y privado. En la tabla 2 se muestra el parque vehicular del año 1991 al 2018 registrados por los gobiernos estatales y municipales [2], y se grafican en la figura 2, en la cual se observa un aumento considerable del parque vehicular y su tendencia a aumentar para años posteriores.

Tabla 1.1-2 Parque vehicular registrado por los gobiernos estatales y municipales del año 1991 al 2018 en México.

Año	Número de vehículos	Año	Número de vehículos
1991	10,602,143	2005	22,138,478
1992	11,260,184	2006	24,907,229
1993	11,593,078	2007	26,747,197
1994	11,161,089	2008	29,287,903
1995	11,317,646	2009	30,890,136
1996	11,750,028	2010	31,635,012
1997	12,585,187	2011	33,275,469
1998	13,562,820	2012	34,875,837
1999	14,385,864	2013	36,744,838
2000	15,611,916	2014	38,027,171
2001	17,300,530	2015	39,975,998
2002	18,784,594	2016	42,454,265
2003	19,806,960	2017	45,853,522
2004	20,878,438	2018	47,790,950

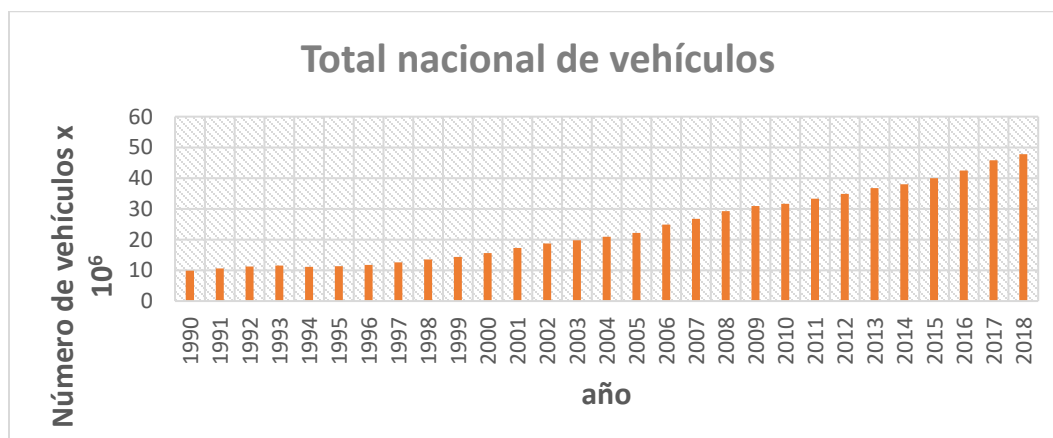


Figura 1.1-4 Parque vehicular registrado por el gobierno y municipios del año 1990 al 2018

Uno de los problemas que genera el aumento de vehículos con motores de combustión interna es el incremento de contaminantes como consecuencia de la quema del carburante en el motor, los cuales representan un riesgo para la salud humana además de contribuir a los gases de efecto invernadero. Los contaminantes generados como consecuencia del proceso de combustión en el motor, corresponden a altos niveles de dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos no quemados y compuestos orgánicos volátiles, debido a los contenidos de hidrocarburos y heteroátomos (S y N principalmente) en el carburante, en la figura 1.1-3 se muestran las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, derivada de varias fuentes (transporte, industria energética, industria manufacturera y de construcción, emisiones fugitivas, ganado, etc.) del año 2010 al 2016 de acuerdo con el inventario nacional de emisiones y contaminantes de efecto invernadero [3], y de las cuales el 68% de las emisiones totales representan los contaminantes emitidos específicamente de fuentes móviles.

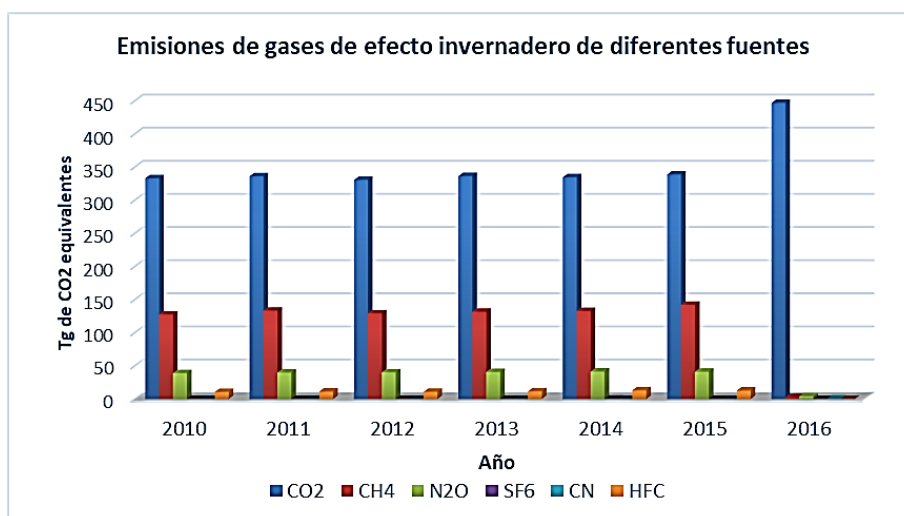


Figura 1.1-3 Gases de efecto invernadero (de acuerdo con el Inventario Nacional de Efecto Invernadero): CO₂ (Dióxido de carbono), CH₄ (Hidrocarburos volátiles), N₂O (óxido nitroso), CN (carbón negro), HFC (Hidrofluorocarbonos), SF₆ (Hexafluoruros de azufre).

De acuerdo con la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), en su prospectiva para el año 2050, estimó que la contaminación del aire se convertirá en la principal causa ambiental de mortalidad prematura en el mundo. Dicho estudio ubica al ozono como una de las 5 principales causas de muerte infantil y estima que es probable que los países de la OCDE (entre los que se encuentra México) presenten una de las tasas más altas de muerte prematura a causa del ozono troposférico [4], debido al envejecimiento y concentración de la población en las zonas urbanas (figura 1.1-4).

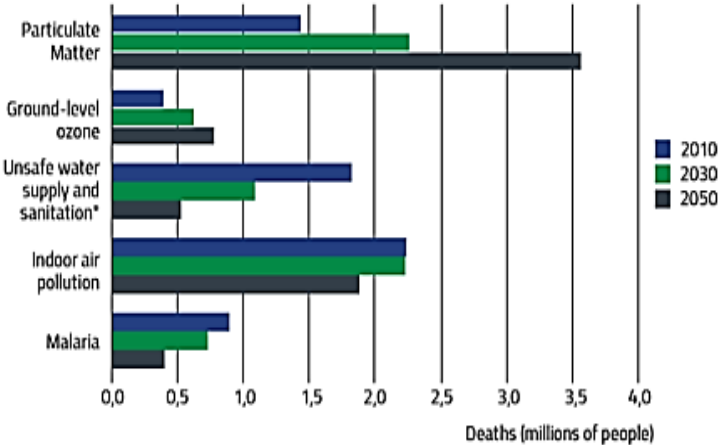


Figura 1.1-4 Prospectiva de 2010, 2030 y 2050 de las muertes prematuras a causa de riesgos ambientales en México.

En la tesis de maestría desarrollada por Paule Calderón Luis Fred [5] en 2015, señala que el porcentaje de compuestos contaminantes de vehículos a gasolina de alta compresión con catalizador generan un menor porcentaje en volumen de compuestos contaminantes cuando es usado carburantes de mayor calidad (gasolinas con mayor resistencia a la detonación).

Las normas de calidad para el control de emisiones de los carburantes son establecidas en las Normas Oficiales Mexicanas NOM-016-CRE-2016 [6] (especificaciones de calidad de productos petrolíferos), y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 [7] (especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental), las cuales tienen como propósito cumplir con los

requerimientos energéticos y control de emisiones en los vehículos de combustión. En esta tesis, nos enfocaremos solamente en los combustibles gasolina y diésel, ya que ambos combustibles son los de mayor venta en México [8] (figura 1.1-5).

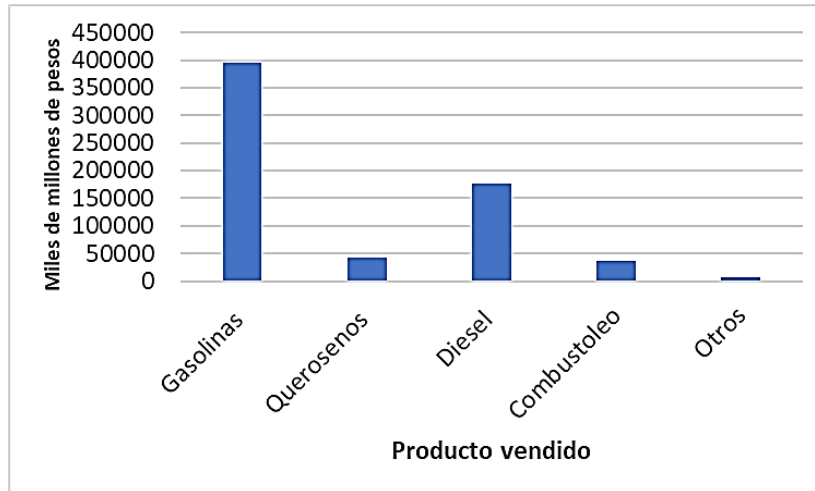


Figura 1.1-5 Combustibles derivados de la refinación del petróleo más vendidos en México.

Estas normas instruyen que las medidas de las propiedades antidetonantes de los carburantes son mediante los métodos de prueba ASTM D2699 (prueba estándar para el número de octano de investigación de combustibles en motores de ignición por chispa, RON), ASTM D2700 (prueba estándar para el número de octano de motor de combustibles en motores de ignición por chispa) para la gasolina y ASTM D613 (prueba estándar para determinar el número de cetano del diésel, CN) para el diésel. En la aplicación de las pruebas estándar ASTM D2699, ASTM D2700 y ASTM D613 se usa un motor CFR de la marca Waukesha (figura 1.1-6), en la cual se compara la detonación producida por el combustible a condiciones específicas para cada prueba, con una mezcla de referencia establecida por el método de prueba empleado.



Figura 1.1-6 Motor CFR de la marca Waukesha, usado para medir las propiedades antidetonantes de un combustible.

Algunas de las dificultades que presenta el motor CFR es su alto costo (US\$ 350 000), y gran tamaño, lo cual dificulta el acceso en algunos laboratorios; otro inconveniente, es que el uso del motor para la implementación de los métodos ASTM D2699, ASTM D2700 y ASTM D613 es que solo permite medir el nivel de detonación del carburante y no proporciona información con respecto a los compuestos que lo conforman, aspecto que es de importancia para un control de los contaminantes que se pueden producir.

El número de octano de motor (motor octane number, MON), número de octano de investigación (research octane number, RON) y número de cetano (cetane number, CN) dependen de la composición química del carburante. Así, un método alternativo para su evaluación consiste en la estimación del RON, MON mediante ecuaciones lineales y no lineales que dependen de las concentraciones molares parciales, las cuales requieren la determinación de los volúmenes y tipos de compuesto del cual está constituido el combustible. En el caso de CN, una forma alternativa de su estimación es mediante su curva de destilación y densidad, las cuales dependen al igual que la gasolina, de la composición química del diésel.

Nosotros creemos que entonces; si conocemos cuál es la composición del combustible se podrían sin ningún problema a) Generar la curva de destilación (TBP: true boiling point) de la gasolina y diesel, b) Estimar el RON y MON y c) en su caso el CN. Esto implicaría una caracterización del combustible para la determinación de los componentes químicos del cual está constituido, realizando la implementación de las normas ASTM D3710 y ASTM D2887 para la evaluación de gasolina y diésel. Obteniendo de aquí la destilación simulada (Simulate Distillation, SimDis). Realizar un análisis más detallado que la SimDis de los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887 y mejorar la resolución del cromatograma respectivo. Aplicar estos datos en conjunto con la espectrometría de masas y finalmente producir un modelo predictivo para el RON. Respecto al diésel se puede utilizar la curva TBP y su densidad de acuerdo con el método de prueba ASTM D976 para predecir el NC. De esto trata la tesis.

2. ANTECEDENTES

2.1 Método prueba ASTM D5307-07 (SimDis)

El método de destilación simulada (SimDis) para la evaluación de muestras de petróleo crudo y productos derivados de este es un método recientemente aceptado, David Mora Atiés y Rolando Morbot Ramada ^[9] (2010). Reportaron este método alternativo para la obtención de fracciones de combustibles de diferentes muestras de petróleo procedentes de Venezuela mediante cromatografía de gases. Su método consiste en determinar mediante los rangos de temperaturas de ebullición por cromatografía de gases los compuestos involucrados en una mezcla de estándar constituida de parafinas con composición de 5 a 44 átomos de carbono. Los autores, validaron su procedimiento comparando sus resultados con la Norma ASTM D2892-05 (Método de prueba de destilación del petróleo mediante una columna de 15 platos teóricos, también se le conoce como método de true boiling point, TBP) obteniendo valores semejantes en ambos métodos en diferentes equipos y a las mismas condiciones de operación. La curva de destilación de la muestra ocupada como estándar se muestra en la figura 2.1-1 y los volúmenes de corte de 5 muestras de petróleo procedentes de Venezuela mediante columnas capilares por GC para la obtención de combustibles en la tabla 2.1-1.

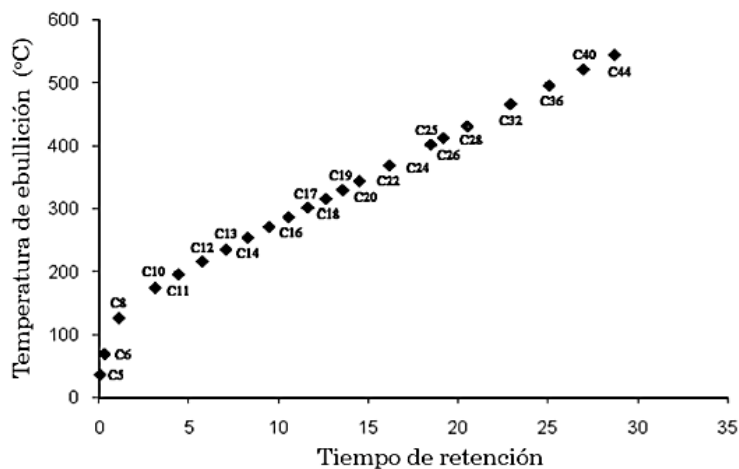


Figura 2.1-1 Curva de destilación obtenida por David Mora, et al., con parafinas de C5 a C44.

Tabla 2.1-1 Distribución de los rangos de ebullición para la Nafta, Turbo, diésel, Gasóleo de Vacío y residuo con su respectivo volumen obtenido por Cromatografía de gases.

Distribución de las diferentes fracciones en las muestras de crudo						
		Fracciones				
		Nafta	Turbosina	Diésel	GOV	Residuo
		Temperatura (°C)				
		150	260	350	510	>510
Crudo		%Volumen				
Mesa 30	Suministrador	16.19	19.34	16.39	24.7	23.61
#13210	TBP	21.18	18.29	15.92	23.72	20.89
B/T: Myron C	Cromatografía	22.69	18.43	15.93	24.92	18.02
Mesa 30	Suministrador	16.19	19.34	16.39	24.47	23.60
#14612	TBP	20.2	15.63	17.3	26.01	20.86
B/T: Moon Light	Cromatografía	20.41	15.59	17.34	27.05	19.60
Importado	Suministrador	19.6	15.86	19.32	27.66	17.56
#1259	TBP	16.88	18.78	20.18	26.77	17.39
TK-20 B/T: Bromeas	Cromatografía	19.62	15.97	19.4	27.6	17.4
Mesa 30	Suministrador	19.34	16.19	16.36	24.47	23.61
# 3034	TBP	20.22	18.85	17.15	27.34	16.44
B/T: Samaría	Cromatografía	20.28	15.48	17.22	27.03	19.97
Mesa 30	Suministrador	19.73	16.05	19.57	27.12	17.53
# 5238	TBP	22.49	14.5	16.9	27.67	18.44
B/T: Samaría	Cromatografía	19.76	16.09	19.54	27.56	17.04

Por otro lado, el uso de la cromatografía de gases (en adelante GC) en conjunto con otras técnicas de análisis han sido utilizada en diferentes campos para la caracterización de muestras, de acuerdo con los autores Leesun Kim y Philip J. Marriott ^[10] (2010) algunos ejemplos son en la determinación de impurezas en medicamentos mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC) en conjunto con resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (MS) para la industria farmacéutica; separación de los enantiómeros enflurano e isoflurano contenido en el anestésico de inhalación para cirugía general por CG y RMN. En la industria de la refinación es usada la aplicación de GC para simular una columna de platos y predecir las temperaturas de los cortes.

2.2 Métodos para la predicción de ON en Gasolina.

Márcia Patrícia Ferreira presentó una tesis de maestría en 2008^[11] donde estimo el número de octano (propiedad antidetonante de la gasolina) de 375 gasolinas procedentes del proceso de reformados en la refinería Puerto de Galp (España) mediante cromatografía de gases multidimensional y el uso de varios modelos de regresión lineal múltiple, siendo validados por un motor CFR a condiciones de medición del método de prueba ASTM D2699. A continuación, les presentó algunos métodos reportados ahí para la estimación del índice de octano (AKI).

En 1969 Auckland y Charnock (Márcia Patrícia Ferreira ^[11], 2008) desarrollaron un método de estimación el RON en mezclas obtenidas por la combinación de propiedades parciales molares de los componentes que constituían la mezcla carburante de una estricta composición. Este RON es un valor hipotético obtenido por extrapolación, análogo a la propiedad molar parcial de una solución. Ya que el índice obtenido solo puede ser usado para estimar el valor de componentes de mezcla para una composición en particular, esta aproximación es limitada, porque no puede ser utilizada para estimar cambios en la composición de otras mezclas.

Tres años más tarde, en 1972, Anderson et al. (Márcia Patrícia Ferreira ^[11], 2008), agruparon los compuestos obtenidos por cromatografía de gases, para caracterizar el RON de la gasolina dividiéndolos en 31 grupos. Algunos de esos grupos consistían en componentes puros, mientras otros eran mezclas de componentes agrupados por sus estructuras químicas parecidas y por pertenecer a una estricta gama de puntos de ebullición (llamándolos grupos g). Generalizando así la ecuación para los componentes de la mezcla carburante como:

$$RON = \sum_{g=1}^{g=31} b_g W_g \quad (2.2 - 1)$$

W_g es la fracción en masa del grupo g en a la mezcla
 b_g es el número de octano del grupo g en la mezcla.

En 2003 N. Nikolaou, et al. [12] (2003) estimaron el número de octano de motor (MON) y número de octano de investigación (RON) de varias gasolinas mediante el análisis de sus composiciones obtenido por CG y basándose en los desarrollos tecnológicos e investigaciones, llegaron a la siguiente ecuación para estimar el RON (RON_G):

$$RON_G = \sum_{i=1}^N K_i RON_i y_i \quad (2.2 - 2)$$

Donde

y_i = fracción del volumen presente en la gasolina, de donde los volúmenes son obtenidos por cromatografía de gases.

RON_i= Número de octano de investigación del compuesto, medida en un motor CFR.

K_i = Factor de peso que se calcula de la siguiente manera:

$$k_i = \frac{RON_i \sum_{i=1}^N y_i BRON_i}{BRON_i \sum_{i=1}^N y_i RON_i} \quad (2.2 - 3)$$

Donde BRON_i es el valor obtenido por un motor CFR (American Petroleum Institute, proyecto de investigación 45: características detonantes de hidrocarburos puros) de una mezcla de composición 80% (48%v/v de iso-octano y 32%v/v de n-heptano) con 20%v/v de un hidrocarburo específico puro.

Los resultados del ajuste propuesto por Nikolaou se muestran en la figura 2.2-1 en donde son comparadas las muestras calculadas por su modelo con los obtenidos con motores CFR. Obteniendo desviaciones de ± 1 RON de 20 muestras de gasolinas de isomerización comparadas.

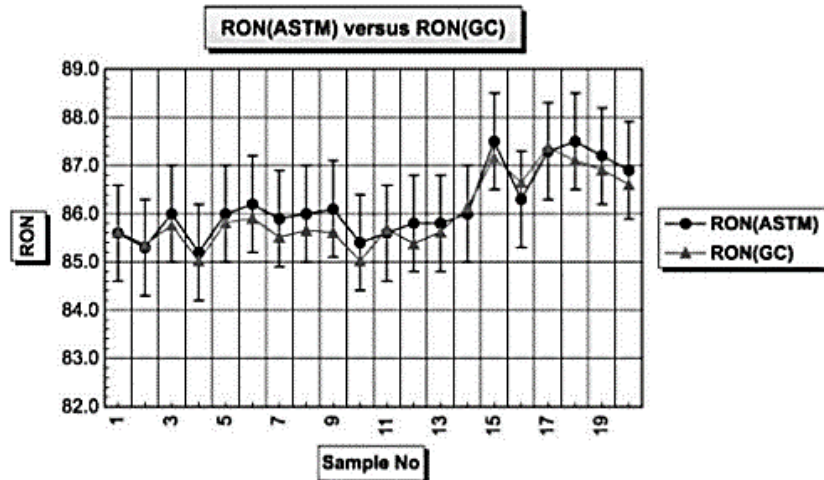


Figura 2.2-1 Resultados obtenidos por los autores Nikolaou, et. Al donde comparan su modelo con mediciones del método de prueba ASTM D2699.

En 2006 Prasenjeet Ghosh, et al. [13] desarrollaron un modelo no lineal (ecuación 2.2-4) para la predicción de MON y RON mediante el estudio de 1471 gasolinas provenientes de diferentes procesos de refinación (reformados, naftas catalíticas, alquilatos, isomerados y varias naftas hidroprocesadas) y de 57 mezclas de hidrocarburos medidos por cromatografía de gases. Clasificaron los compuestos en la gasolina como agrupamientos (lumping) PONA (Parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) y se basaron en las interacciones químicas para este tipo de grupos que estudiaron, esto consistía en la adición de un hidrocarburo específico para determinar los efectos sinérgicos y antagonísticos que existen al adicionar un hidrocarburo específico en la mezcla original (figura 2.2-2).

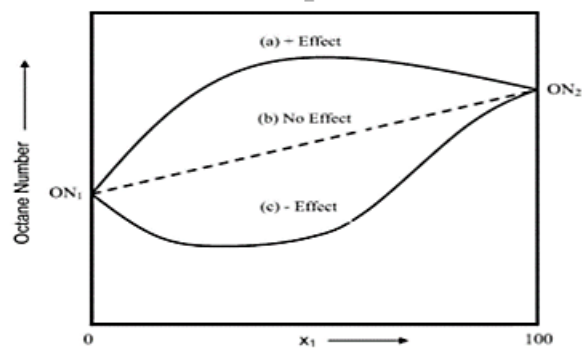


Figura 2.2-2 a) Efectos sinérgicos, b) sin efecto, c) Efectos antagonísticos, de la adición de una molécula al

$$NO = \frac{\sum_{PONA} V_i \beta_i NO_i + I_p \sum_P V_i \beta_i NO_i}{\sum_{PONA} V_i \beta_i + I_p (\sum_P V_i \beta_i - \sum_P V_i)} \quad 2.2 - 4$$

Donde

PONA= total en volumen de Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos

V_i = total de volumen en la gasolina perteneciente a una familia específica.

NO_i =Numero de octano del componente puro

I_p = termino de interacción de las parafinas en la gasolina que se calcula de la siguiente manera:

$$I_p = \frac{K_{PN} V_N}{1 + K_{PN} V_N + K_{PO} V_O} \quad 2.2 - 5$$

K_{PN} = parámetros de interacción del total de parafinas con naftenos.

K_{PO} = parámetro de interacción del total de parafinas con olefinas.

Los valores experimentales obtenidos por los autores reportan desviaciones de ± 1 RON y MON comparados con los obtenidos por la medición en un motor CFR.

Finalmente, Márcia Patrícia Ferreira ^[11] (2008) desarrollo un modelo de regresión lineal múltiple para la estimación del número de octano de investigación (RON) con 4, 7 y 47 variables independientes mediante varias muestras de gasolina provenientes del proceso de reformado, las cuales caracterizó y determino su concentración mediante cromatografía de gases multidimensional. El procedimiento que siguieron consiste en la determinación del RON mediante el uso de varios modelos de regresión lineal múltiple y compararlos con un motor CFR a condiciones de medición del método de prueba ASTM D2699. El método seleccionado para la validación de los modelos corresponde al método Stepwise, con lo cual obtuvo los coeficientes de su modelo, obteniendo un poder de ajuste de 0.8 ($R^2=0.8$). El modelo obtenido por la autora se muestra a continuación.

$$\begin{aligned}
 RON = & 106.119 - 1.071 * i - NafténicosC_6 - 0.247 * i - ParafinasC_7 - 0.517 * n - \\
 & ParafinasC_5 - 0.829 * n - ParafinasC_7 - 0.930 * n - ParafinasC_6 - 7.897 * n - \\
 & ParafinasC_{10} + 0.056 * AromáticosC_9 - 2.755 * i - OlefinasC_8 - 0.279 * n - \\
 & ParafinasC_4 - 1.088 * n - parafinasC_8 - 19.420 * n - ParafinasC_{11} \quad (2.2 - 6)
 \end{aligned}$$

Como se observa el modelo está basado en los agrupamientos PIONA (parafinas, iso-parafinas, naftenos, olefinas, y aromáticos) solo que agrupa la contribución por número de carbonos en la molécula.

2.3 Métodos de estimación para el número de cetano (CN) en diésel.

El procedimiento de determinación del CN acorde a su detonación en un motor CFR no está muy extendido, debido a la complejidad y los costes de su realización. Por esta razón existen métodos alternativos que permiten estimar el índice de cetano de los gasóleos a partir de sus características físicas o de su estructura química. En 2014 Karim Lidia Poma Flores ^[14] en su trabajo de tesis estimo mediante las curvas de destilación y la gravedad especifica de varios combustibles diésel, el CN de varias muestras de diésel comerciales, siguiendo los métodos de prueba ASTM D976 y ASTM D4737, y obteniendo una desviación de ± 1 cetano a comparación del medido en un motor CFR. Su trabajo consistió en la implementación de los métodos de prueba ASTM D976 (estimación del CN con dos variables) y ASTM D4737 (CN con cuatro variables) para establecer cual método es mejor ocupar para medir el índice de cetano del diésel 2, el cual es el utilizado en Perú. A la conclusión que llego la autora, es que la estimación del índice de cetano se aproximaba más a lo medido en un motor CFR al hacer uso del método de prueba ASTM D976 la cual consiste en hacer uso de la temperatura a la cual ha evaporado el 50% de la muestra de diésel ($T_{10\%}$) y la densidad relativa de este. Aunado a esto, el número de cetano que calculo y comparo con lo medido por el motor CFR corresponde a un número

de cetano calculado y propuesto por Ethyl Corporation. Las fórmulas que usó, se muestran a continuación:

$$ICC = -454.74 - 1641.416\rho + 774.74\rho^2 - 0.554T_{50} + 97.083(\log(T_{50}))^2 \quad 2.3 - 1$$

Donde:

ρ = Densidad relativa a 60F en Kg/L

T_{50} = Temperatura a la cual ha evaporado el 50% de la muestra

La ecuación que propone la compañía Ethyl Corporation, el número de cetano (NC) se obtiene mediante:

$$NC = 5.28 + 0.371 * (ICC) + 0.0112 * (ICC)^2 \quad 2.3 - 2$$

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Gasolina

La gasolina es una mezcla líquida de hidrocarburos volátiles y inflamables usados en los motores de combustión interna debido a su alta energía de combustión y su facilidad de mezcla con aire en el carburador. Proviene de la mezcla de varios procesos de refinación (mezcla de reformados, alquilatos, destilación directa, craqueo térmico y catalítico, coquización, butano y aditivos) [15]. Típicamente contiene alrededor de 200 hidrocarburos con una longitud de cadena de 4 a 12 átomos de carbono con una distribución de concentración de alcanos (4-8%), alquenos (2-5%), iso-alcanos (25-40%), cicloalcanos (1-4%) y aromáticos (20-50%).

Acorde con lo publicado en la hoja de seguridad de Petróleos Mexicanos (PEMEX) las propiedades de los carburantes vendidos en México para la ZMVM (Zona Metropolitana del Valle de México), se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3.1-1 Propiedades fisicoquímicas de la gasolina en México.

Propiedad	Gasolina Magna	Gasolina Premium
Densidad	0.65 a 0.87 g/cm ³ @ 15.5°C	0.65 a 0.87 g/cm ³ @ 15.5 °C
% Aromáticos en volumen	25%	25%
% Olefinas en volumen	10%	10%
Temperatura final de ebullición	225°C	225°C
Número de octano, RON	90-92	94-95
Número de octano, MON	80-82	88-89
Índice de Octano (RON+MON)/2	85-87	91-92

3.1.1 Propiedades físicas de la gasolina.

Las propiedades físicas de los combustibles condicionan el funcionamiento correcto de los vehículos (arranque, marcha normal, funcionamiento en frío y caliente). La densidad, poder calorífico, curva de destilación e índice de destilación son las

propiedades físicas de mayor influencia en el desempeño de los vehículos [16]. A continuación, se muestra una breve explicación de cada una de estas.

Densidad: La densidad es definida como la razón de la masa y el volumen, en la gasolina la densidad varía de acuerdo a su estructura química del que está compuesto (van en el sentido n parafinas< naftenos< aromáticos). Para un correcto funcionamiento de un vehículo es necesario mantener un intervalo de densidad en un mismo tipo de carburante (en México la densidad de la gasolina se encuentra entre un intervalo de 0.65 a 0.87 g/cm³ a una temperatura de 15.6 °C), a causa de que un carburante demasiado denso origina una mezcla carburante-aire demasiado pobre, con un riesgo de inestabilidad en el funcionamiento por un quemado demasiado lento en la cámara de combustión, y como consecuencia puede quemar el pistón y válvulas; un carburante demasiado ligero provoca una mezcla más rica, generando carbonos en las válvulas, pistones y cámara de combustión. Los dos extremos generan un incremento de las emisiones tóxicas de gases de escape y no producen una potencia óptima [17].

Curva de destilación: Debido a que la gasolina es una mezcla de hidrocarburos, posee un intervalo de temperaturas de ebullición a una presión dada (30°C-200° a 1 atmosfera de presión). Dicho intervalo es función de la composición del carburante y se representa por una curva de destilación, la cual brinda información acerca de su composición, propiedades y comportamiento durante su almacenamiento y uso [18].

La T_{10%} (temperatura a la cual 10% en volumen de la muestra se ha evaporado) representa la capacidad que posee el carburante para evaporarse rápidamente a bajas temperaturas. Debe ser lo suficientemente baja para proporcionar un fácil arranque en frío y alta para minimizar los tapones de vapor. La NOM-016-CRE-2016 establece que, dependiendo de la época del año, la temperatura debe encontrarse entre un intervalo de 60 a 70°C.

La $T_{50\%}$ y $T_{90\%}$ representan la habilidad de los componentes pesados presentes en el combustible para evaporarse conforme el motor se calienta y para ser quemados. La $T_{50\%}$ debe ser lo suficientemente baja para poder alcanzar sin problemas la temperatura de régimen y proporcionar un buen desempeño en climas fríos, y no ser tan baja para evitar problemas de sobrecalentamiento y tapones de vapor (en México debe encontrarse entre una temperatura de 77 a 121 acorde a la NOM-06-CRE-2016). La T_{90} y la temperatura final de ebullición (FBP, por sus siglas en inglés) deben de ser lo suficientemente bajas para minimizar depósitos de carbonilla en la cámara de combustión (225°C máximo).

Índice de destilación: es una medida de la volatilidad que posee una gasolina para vaporizarse durante el arranque inicial y el calentamiento del carburante en el motor [10]. Se calcula mediante la ecuación:

$$ID = 1.5T_{10} + 3T_{50} + T_{90} \quad (3.1 - 1)$$

Donde:

T_{10} =Temperatura a la cual se ha recuperado el 10% del volumen total de la muestra

T_{50} =Temperatura a la cual se ha recuperado el 50% del volumen total de la muestra

T_{90} =Temperatura a la cual se ha recuperado el 90% del volumen total de la muestra

Las temperaturas se miden en °F

En Estados unidos, el índice de destilación no debe de exceder los 1,250°F (676.6°C).

Poder Calorífico: El poder calorífico en peso o en volumen, representa la cantidad de energía liberada por unidad de peso o volumen del carburante como consecuencia de la reacción química de combustión que lleva a la formación de CO₂ y H₂O [10]. Para la gasolina comercial, el poder calorífico corresponde a un valor de 43.3 MJ/Kg para la gasolina magna y para la premium 44.5 MJ/Kg [18].

3.1.2 Propiedades químicas (índice de octano)

Las propiedades químicas del carburante están ligadas directamente al índice de octano. El índice de octano determina el tipo de gasolina (magna 87 octanos o premium 92 octanos en México), su composición depende sustancialmente de un compromiso entre la capacidad de refinado del petróleo, los requerimientos de los fabricantes de automóviles y las condiciones de circulación. Antes de entrar a la definición de este concepto, es conveniente mencionar el funcionamiento de un motor inducido por chispa en los automóviles a gasolina.

3.1.2.1 Funcionamiento de un motor inducido por chispa (ciclo de Otto).

Un motor de combustión interna tiene como propósito la producción de trabajo mecánico a partir de la energía química contenida en un combustible por la oxidación del carburante dentro de la cámara de combustión [19]. El proceso de transformación de energía química a energía mecánica se puede estudiar suponiendo un ciclo termodinámico (Ciclo de Otto) el cual consta de 5 etapas (3 procesos isocóricos y 2 adiabáticos), se describe a continuación y se muestra el ciclo en una gráfica volumen-presión (figura 3.1.2.1-1) y sus etapas (figura 3.1.2.1-2).

- 0-1 Aspiración (proceso isocórico): La válvula de admisión se abre y se aspira una carga de aire y combustible a una presión teóricamente igual a la atmosférica, provocando el descenso del pistón, la válvula de escape permanece cerrada (a).
- 1-2 Compresión (proceso adiabático): No existe intercambio de calor entre el gas y las paredes del cilindro. La válvula de admisión y la de escape están cerradas y el pistón comienza a subir. Comprimiendo la mezcla que se vaporiza (b).
- 2-3 Combustión (proceso isocórico): Ambas válvulas permanecen cerradas. Al llegar el pistón a la parte superior de su carrera, el gas comprimido se inflama por chispa de la bujía. La combustión de la masa gaseosa es instantánea. Por lo tanto, el volumen no varía y la presión aumentara rápidamente.
- 3-4 Expansión (proceso adiabático): El gas producido empuja al pistón. Durante la expansión, no hay intercambio de calor, al aumentar el volumen, la presión aumenta (c).
- 4-1 Escape (proceso isocórico): Cuando el pistón se encuentra en el extremo inferior de su recorrido, la válvula de admisión permanece cerrada y se abre la de escape, disminuyendo rápidamente la presión, sin variar el volumen interior. Luego manteniéndose la presión igual a la atmosférica, el volumen disminuye (d).

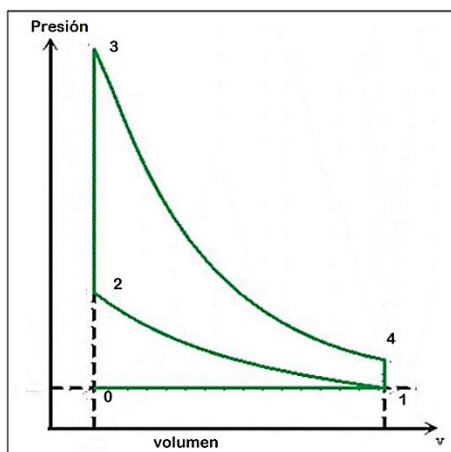


Figura 3.1.2-1 Ciclo termodinámico de Otto

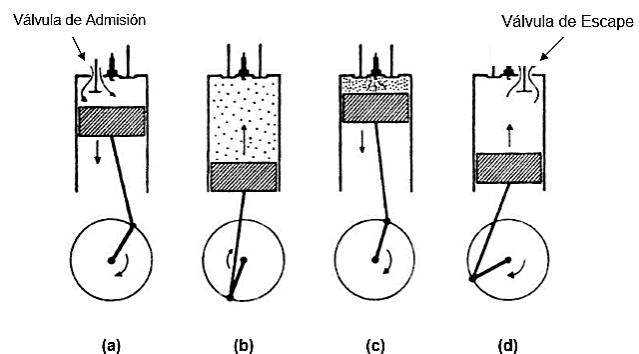


Figura 3.1.2.1-2 a) Aspiración, b) Compresión, c) Expansión, d) Escape

3.1.2.2 Definición de índice de octano

En una combustión normal existe la misma presión en ambos lados del frente de llama. A medida que avanza la llama se produce un aumento de presión y temperatura en la cámara, los efectos del aumento de presión son causados porque los productos de la combustión ocupan más volumen que los reactivos, y los aumentos de temperatura son causados por el calor liberado y por el aumento de presión en la parte de la mezcla que aún no ha sido quemada.

En una combustión anormal el caso de mayor gravedad e importancia es el de combustión con autoinflamación. Este fenómeno tiene lugar cuando parte de la mezcla sin quemar se autoinflama antes de que llegue a ella el frente de la llama, provocando aumentos repentinos de presión y temperatura, creando una onda de choque que se propaga a velocidad supersónica lo cual produciendo un ruido característico debido a las oscilaciones de la onda de presión [20]. Este ruido se conoce como picado de biela, detonación o knock en inglés, en la figura 3.1.2.2-1 se muestra la presión-ángulo de cigüeñal de una combustión normal, con picado ligero y con picado intenso.

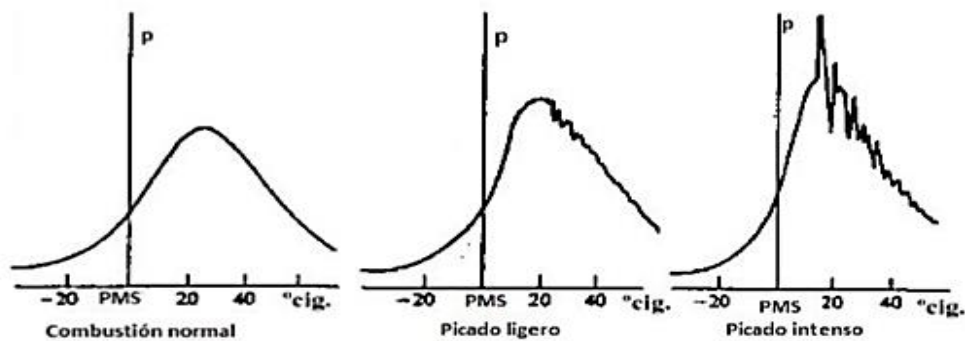


Figura 3.1.2.2-1 Gráfica de combustión normal, Picado ligero y Picado intenso en función del ángulo del cigüeñal y presión, la línea vertical marca el punto muerto superior.

Uno de los efectos de la onda de presión es que rompe la capa límite térmica que hay entre las paredes de la cámara y los gases de combustión. La ruptura de la capa límite implica que la superficie del pistón y del cilindro alcancen la temperatura del gas de combustión (la cual supera los 2000 K), provocando la fusión del material en las paredes. Por tal motivo e incluyendo el picado de biela, el motor es castigado térmica y mecánicamente, generando con el tiempo su daño (figura 3.1.2.2-2).



Figura 3.1.2.2-2 Daño producido por la detonación en un pistón.

Es inevitable que se alcance la temperatura de autoinflamación de la mezcla carburante-aire debido a que la compresión generada por el cilindro incrementa la actividad química en la mezcla la cual genera reacciones químicas en cadena, las cuales desembocan en la combustión tras un cierto tiempo (denominado tiempo de retraso). La temperatura de autoinflamación y tiempo de retraso, son los que determinan la resistencia del combustible a la detonación, una menor temperatura de autoinflamación del combustible, así como un mayor tiempo de retraso de las pre-reacciones químicas disminuye la tendencia a la detonación. Estos dos factores se miden con un parámetro llamado **índice de octano (Anti-knock Index, AKI)** [20]. Un mayor índice de octano u octanaje del combustible implica una mayor resistencia al picado de un carburante.

El índice de octano es estimado mediante el RON (por sus siglas en inglés, research octane number) y MON (motor octane number), definiéndose al índice de octano como el promedio de ambos números de octano (ecuación 3.1.2.2-1). El RON

representa el rendimiento del combustible a condiciones de conducción en la ciudad (600 RPM a 60°F) mientras que el MON representa el rendimiento del combustible a condiciones de conducción en carretera (900 RPM a 300°F) [15].

$$AKI = \frac{RON + MON}{2} \quad 3.1.2.2 - 1$$

Convencionalmente se ensaya la medición de los números de octano (RON y MON) en un motor CFR en el cual se compara la resistencia a la detonación del combustible con una mezcla de iso-octano (por convención se le asigna un número de octano de 100 por cada 100 partes en volumen debido a su alta resistencia a la detonación) y n-heptano (se le asigna un índice de octano de 0 por su facilidad de detonación).

Por ejemplo, en una mezcla en volumen de 90% iso-octano y 10% n-heptano se dice que su número de octano es de 90, y el mismo número de octano tendrá cualquier otra mezcla que tenga las mismas características antidetonantes que esta mezcla presente en un motor CFR.

3.1.2.3 Medida de los números de octano.

La medición mecánica y más cercana a las condiciones de trabajo de los números de octano es mediante las pruebas ASTM D2699-92 y D6700-92, en las cuales se utiliza un motor CFR cuya principal característica es que tiene una relación de compresión ajustable. La marca más usada es Waukesha®; pero, se puede utilizar otro fabricante autorizado. Para la prueba se lleva el carburante a unas condiciones específicas (ver tabla 3.1.2.3-1) en la prueba de detonación (detonación estándar). El valor obtenido para el combustible que se está midiendo se compara con una mezcla de referencia de compuestos iso-octano y n-heptano.

Existen dos métodos de medida con los que se obtiene dos números de octano distintos. El método Research (número de octano de investigación, RON por sus siglas en inglés), el cual mide el comportamiento del combustible a bajas revoluciones buscando simular el comportamiento del vehículo en condiciones de conducción en la ciudad, y el método motor (MON) en el cual se realiza la prueba a condiciones menos favorables buscando simular la conducción del vehículo en carretera.

Tabla 3.1.2.3-1 Condiciones de operación para la medición del RON y el MON

Condiciones de operación	Método Research	Método Motor
Régimen (rev/min)	600	900
Avance de encendido [°]	13° antes del PMS	16°-26° antes del PMS
Formación de la mezcla	Carburador	Carburador
Temperatura del refrigerante [°C]	100°C	100°C
Relación aire/combustible	Máximo knock	Máximo Knock
Temperatura del aire de admisión	35-52.7	37.8

3.1.2.4 Influencia de la composición química en el número de octano.

Este subcapítulo, describe las tendencias encontradas en el estudio de 100 hidrocarburos realizadas por el American Petroleum Institute Research Project 45® [21] del RON (ASTM D908-56) y del MON (ASTM D357-56) de las cuales, en el cual describen las tendencias del RON acorde a su familia química (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos):

Parafinas

En el estudio realizado por el American Petroleum Institute Research Project 45 encontraron que la tendencia a la antidetonación a condiciones del RON, las parafinas tienen dos importantes modificaciones que afectan la tendencia a la detonación las cuales corresponden a su estructura y peso molecular (figura 3.1.2.4-1), se mencionan a continuación:

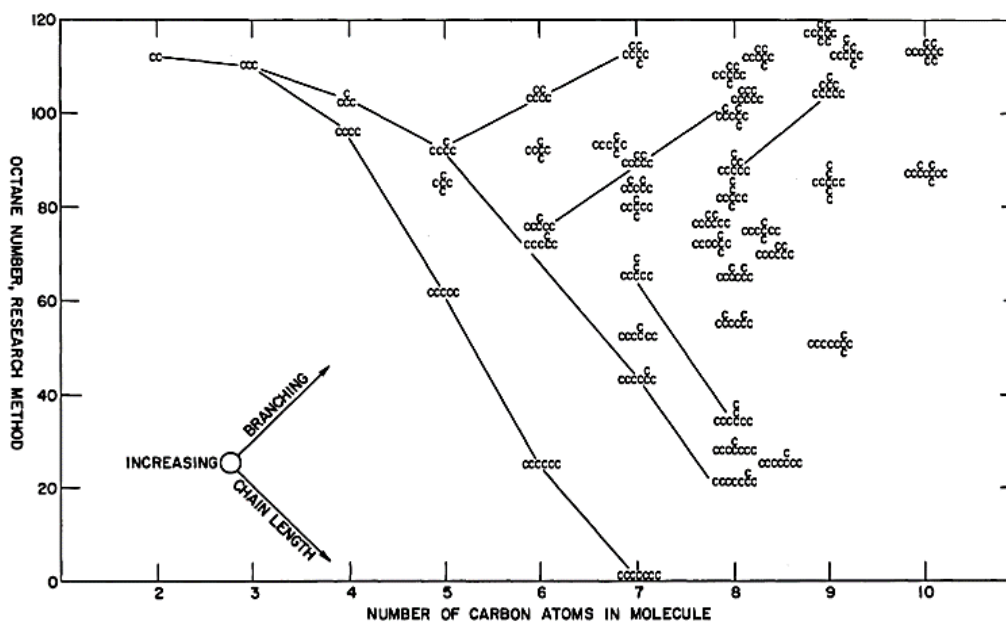


Figura 3.1.2.4-1 Comportamiento del RON respecto a la estructura y peso molecular de las parafinas.

En la figura 3.1.2.4-1 se observa que:

-Cuanto mayor sea el peso molecular de la parafina, menor será el número de octano de investigación, siempre que se considere el mismo grado de ramificación en el compuesto.

-Las parafinas altamente ramificadas y estructuralmente compactas tienen valores mucho más altos que sus isómeros de cadena recta o menos ramificadas.

Olefinas

Para las olefinas al igual que las parafinas, estas varían en un amplio rango de números de octano. Algunas tendencias que se han observado son que un aumento en el peso molecular y nivel de ramificación, disminuye el nivel de octanaje. Como el tipo de olefina es variado, los valores de antidetonación cambian. Algunas tendencias que se encontraron tomando en consideración el peso molecular y tipo de olefina se observan en la figura 3.1.2.4-2 en la cual se toma como referencia al hepteno, las tendencias observadas en la figura se mencionan a continuación:

-El nivel de antidetonación entre una parafina y una olefina análoga depende en gran medida de la configuración molecular. Olefinas normales con el doble enlace en el centro, monometilolefinas con doble enlace precedido del grupo metilo y dimetil olefinas con ambos grupos metilo en el mismo átomo de carbono tienen en promedio 25 números de octano de investigación más que las parafinas análogas.

- Las olefinas altamente ramificadas, generalmente tienen cinco números de octano de investigación menos que sus parafinas análogas.

- El RON incrementa cuando se introduce una ramificación de cadena lateral.

- Al igual que las parafinas, cuanto mayor sea el peso molecular de la olefina, menor será su RON.

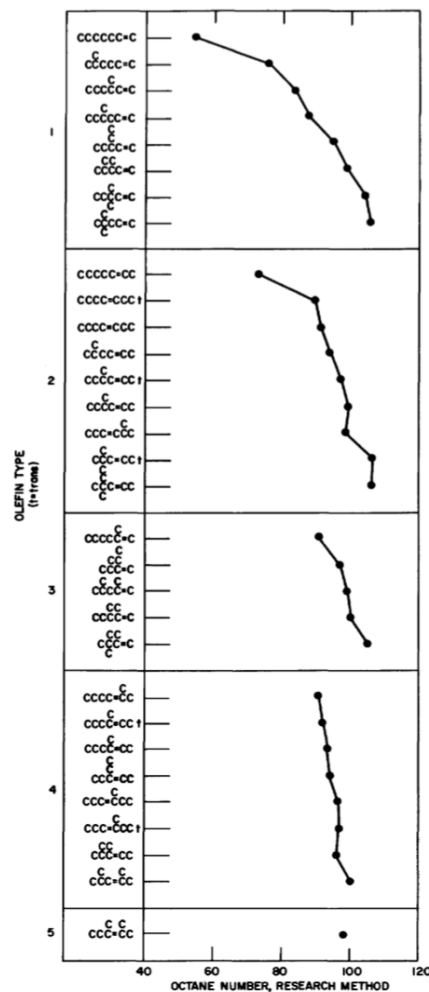


Figura 3.1.2.4-2 Efectos del peso molecular y estructura de las olefinas en el RON.

Naftenos

Los naftenos, al igual que los alcanos y olefinas, varían ampliamente su rango de número de octano de investigación. Algunas tendencias observadas en ciclopropanos, ciclopentanos y ciclohexanos acorde a su tamaño y ramificación se describen a continuación:

- Aumentar el tamaño del anillo generalmente disminuye el valor del RON.
- En el caso de los ciclopropanos, el número, tamaño y posición de las cadenas laterales no afectan en gran medida el nivel de octanaje.
- En ciclopentano y ciclohexano los componentes con grupos metilo tienen altos valores de octanaje que aquellos con una cadena lateral más grande.
- En el caso de los ciclopentanos, la adición de una cadena sin ramificación en el ciclopentano decrece el valor del octanaje y disminuye al aumentar la longitud de la cadena.
- La ramificación de una cadena lateral aumenta considerablemente el octanaje. Los ciclopentanos con dos cadenas laterales en el mismo átomo de carbono tienen número de octano particularmente altos.
- En el caso de los ciclohexanos, estos exhiben las mismas relaciones que los ciclopentanos, pero generalmente son un poco más bajos en el nivel de octano que su ciclopentano homólogo.

Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos no varían tan ampliamente su nivel de octano como en el caso de los hidrocarburos anteriormente mencionados. Casi todos los compuestos aromáticos tienen altos números de octano de investigación (mayores a 100 octanos). Algunas tendencias observadas son:

-Aromáticos con un sustituyente: Un incremento en la longitud de la cadena disminuye el valor de octanaje y la ramificación aumenta el octanaje.

-Aromáticos con dos grupos sustituyentes: Una sustitución meta tiene un mayor RON que los isómeros ortos y para.

En la siguiente gráfica 3.1.2.4-3 se muestran los valores que pueden alcanzar diferentes familias de hidrocarburos a excepción de los oxigenados, de acuerdo a su temperatura de ebullición.

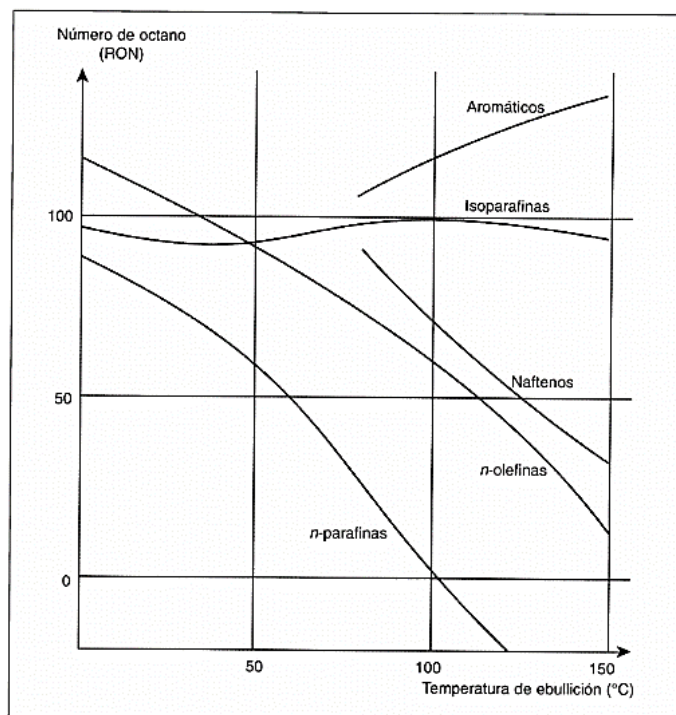


Figura 3.1.2.4-3 RON de diferentes familias químicas, exceptuando a los compuestos oxigenados de acuerdo a su temperatura de ebullición.

Lo anterior muestra claramente que el número de octano depende de la composición química.

Oxigenados

Ciertos productos orgánicos oxigenados, como los alcoholes y los éteres, se utilizan de forma creciente en la formulación de la gasolina ya que se caracterizan por presentar valores elevados de RON y MON (superiores a 100). Los alcoholes y éteres más comúnmente utilizados son: metanol, etanol, propanoles, butanoles y los esterres metílicos o etílicos obtenidos a partir de las olefinas C₄ y C₅, por ejemplo, el metiliterbutil éter (MTBE) con un valor de 115 para RON y 99 para MON; etiliterbutil éter (ETBE) con valor de 114 para RON y 98 para MON.

3.2 Diésel

El diésel es una mezcla de cientos de hidrocarburos cuyas moléculas tienen un intervalo de 8 a 24 átomos de carbón, que incluye *n*-alcanos, iso-alcanos, cicloalcanos y aromáticos [22]. Con los pesos moleculares de las moléculas involucradas de la mezcla del carburante, el rango de temperaturas de destilación es de 150 a 400 °C. En la figura 3.2-1 se observa que aproximadamente el 50% de la masa del combustible reside en compuestos con un intervalo de átomos de carbono constituyentes de 14-18.

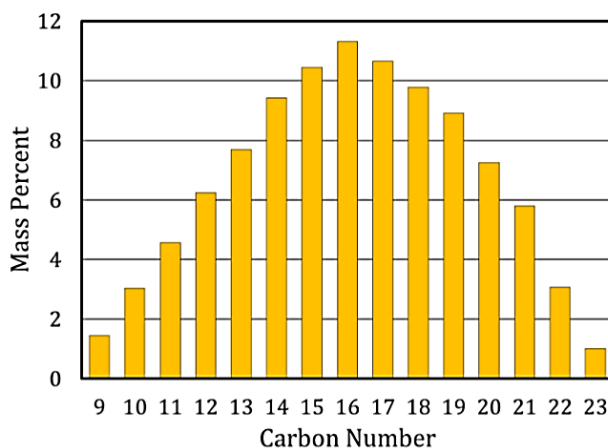


Figura 3.2-1 Distribución del porcentaje de hidrocarburos de acuerdo al número de átomos del

3.2.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas que afectan considerablemente la calidad del diesel son: densidad, viscosidad y la curva de destilación. A continuación, se describe cada una:

Densidad: La densidad del combustible está determinada por su composición de tal manera que entre mayor sea la cantidad de compuestos aromáticos presentes, manifestará una mayor densidad que otro con una mayor cantidad de compuestos

parafínicos [22]. En México la densidad del diésel se encuentra en un intervalo de 0.832 a 0.95 Kg/L, un 12% superior a la gasolina.

Viscosidad cinemática y dinámica: La viscosidad se define como la resistencia de un líquido a fluir debido a las fuerzas intermoleculares que existen, cuanto más fuertes son las fuerzas intermoleculares, mayor será la viscosidad. La viscosidad dinámica es definida como la resistencia interna del fluido a dejarse cortar (o que las moléculas se deslicen entre sí), mientras que la viscosidad cinemática está relacionada con la densidad del fluido, es decir, hace referencia a la oposición del fluido a dejarse cortar por las fuerzas de gravedad. El efecto que tiene la viscosidad del carburante diésel en los vehículos afecta el trabajo necesario para bombear el combustible a través de filtros y líneas. La viscosidad también es una propiedad de la temperatura, a medida que la temperatura aumenta, la viscosidad del combustible disminuye lo cual influyen en la ruptura del spray de combustible en gotas [23].

Curva de destilación: Se obtiene a partir del método de prueba ASTM D86 y ASTM D2887, representa el porcentaje de volumen evaporado respecto a su temperatura de ebullición. La curva de destilación define el rango de ebullición y proporciona información sobre la composición del combustible [23].

3.2.2 Propiedades químicas

Las propiedades químicas del diésel dependen directamente de su número de cetano, que, a diferencia de la gasolina, se busca que los compuestos tengan altas propiedades detonantes. Antes de entrar a la definición de número de cetano, es conveniente describir el funcionamiento del motor diésel.

El motor diésel, transforma la energía química almacenada en energía térmica debido al calor liberado a consecuencia de la combustión del carburante; pero a

diferencia de la gasolina, dicha combustión es causada por la compresión de la mezcla combustible-aire [24]. La descripción del proceso del ciclo de diésel, se menciona a continuación:

Tomando como referencia las Figura 3.2.2-1 y 3.2.2-2, El ciclo diésel consta de 4 etapas:

- *Compresión 1-2:* Este proceso consiste en la compresión de masa de aire que ingresa al motor con las válvulas de admisión y escape cerradas, es un proceso adiabático. El pistón en el PMI empieza su carrera de ascenso, comprimiendo el aire hasta llegar al PMS modificando sus propiedades termodinámicas, al elevar su presión, temperatura y disminuyendo el volumen.
- *Combustión 2-3:* En esta etapa se considera una adición de calor como un proceso isobárico con las válvulas de admisión y escape cerradas, el inyector pulveriza el combustible dentro de la cámara que al ponerse en contacto con el aire caliente comienza a evaporarse antes de que haya terminado la inyección de todo el combustible en el interior del cilindro. Un 20% de las gotas de combustible inyectado se autoinflama y da comienzo a una primera combustión caracterizada por ser muy turbulenta e imperfecta por no tener el tiempo suficiente para homogeneizarse la mezcla aire-combustible. En el 80% del combustible restante que no ha sido quemado se da una segunda combustión pausada y perfecta, que es la que se idealiza para ser simplificada como un proceso isobárico. Como consecuencia de la combustión se eleva la temperatura del fluido, debido a la energía química liberada por el proceso de combustión y que en el ciclo ideal se ha considerado como una adición de calor que el aire ha recibido de una fuente externa como un proceso isobárico reversible.
- *Expansión 3-4:* Este proceso consiste en una expansión isoentrópica del aire, con la válvula de admisión y escape cerradas, debido a la elevación de la temperatura de los gases como consecuencia del proceso de combustión,

que empuja al pistón desde el PMS hacia el PMI, produciendo un movimiento rotativo a través del cigüeñal y generando trabajo.

- *Escape de calor 4-1*: Esta fase se idealiza como un proceso isocórico desde la presión final del proceso de expansión hasta la inicial de compresión, permaneciendo las válvulas de admisión y escape cerradas, el pistón se encuentra en el PMI en el cual el aire cede calor. El calor es cedido hasta retomar el aire a las condiciones termodinámicas iniciales, por lo que se cierra el ciclo de trabajo.

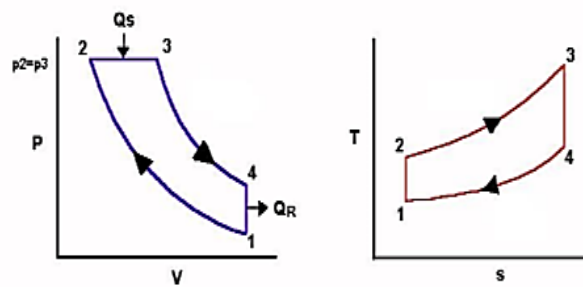


Figura 3.2.2-2 Graficas del ciclo de diésel en función del Volumen-Presión y Temperatura-Entropía

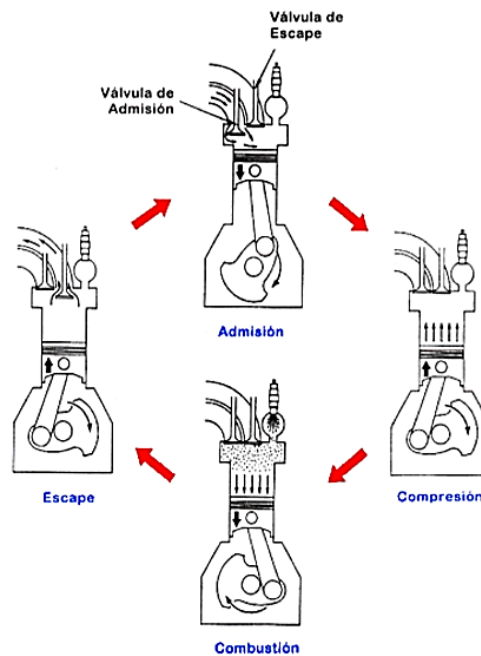


Figura 3.2.2-1 Etapas del ciclo de diésel

3.2.2.1 Proceso de combustión y número de cetano (CN)

Durante la combustión, se llevan a cabo fenómenos importantes. Al ser inyectado el combustible en la cámara de combustión y comprimirse el cilindro, la temperatura del aire supera a la temperatura de ignición del combustible, produciéndose entonces la ignición de forma espontánea. Sin embargo, existe un lapso en el que solo una parte del combustible se ha evaporado mezclándose inmediatamente con el aire y formando pre-reacciones por ruptura de moléculas del combustible en presencia del aire para formar radicales, los cuales son capaces de propagar una cadena de reacciones de combustión exotérmica denominada tiempo de retraso [14]. Se desea que esta etapa sea muy corta, ya que a mayor tiempo de retraso de ignición se produce un mayor golpeteo en el motor, el cual causa pérdidas de energía calorífica y puede provocar averías, por lo que se debe evitar. Para controlar este efecto, es importante que el combustible se autoinflame fácil y rápidamente. La medida de la calidad de la ignición por compresión es el llamado **Numero de Cetano**. Cuanto mayor sea este, tendrá menor tendencia al golpeteo [14].

El comportamiento del combustible diésel, con respecto a su número de cetano, es función de su composición química [22].

- Un diésel de con alto contenido de parafinas, tiene un CN muy alto, ~ 55 o mayores. El CN crece con el crecimiento de la cadena lineal.
- Cuando son compuestos iso-parafínicos, el CN es bajo, dentro del intervalo (14-67).
- Cuando predominan los naftenos el CN se encuentra entre (18-70).
- Un diésel con muchos aromáticos, tiene el CN muy bajo.

En la siguiente figura se describe la relación entre el CN y el número de carbonos de acuerdo con el tipo de naturaleza química:

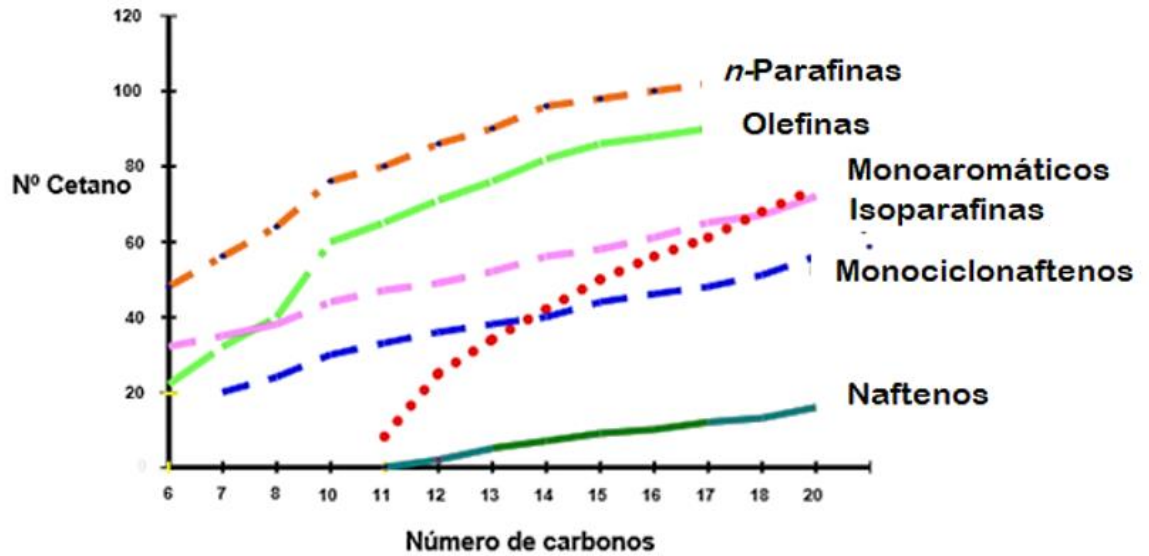


Figura 3.2.2.1 -1 Relación de composición-número de cetano

3.2.2.2 Medición de CN

El método estándar actualmente ocupado para la medición del número de cetano corresponde a la ASTM D613, en donde los cambios anteriormente mencionados son adoptados por esta norma definiendo al número de cetano como:

$$CN = \% \text{volumen hexadecano} + 0.15(\% \text{volumen HMN})$$

Este método consiste en determinar el número de cetano del carburante mediante su retardo de ignición con un motor de prueba CFR y compararlo con mezclas estándar de número de cetano conocidos n-hexano, 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (HMN).

Existen métodos similares a la norma convencional, un ejemplo de esto es el método ISO 5165, homólogo a la norma ASTM D 613, la cual en esencia es la misma prueba haciendo uso del mismo motor de prueba.

Otra norma para la determinación del NC es la DIN 51773 el cual hace uso de un motor BASF para la determinación del número de cetano, el cual a diferencia de la prueba ASTM D613 que varía el volumen de la cámara de compresión, cambiando la cantidad de energía disponible iniciada la combustión, el motor BASF cambia la cantidad de aire que ingresa al motor, manteniendo la misma relación de compresión.

Otros métodos utilizados para la estimación del CN. Es mediante la estimación del índice de cetano calculado (ICC) la cual se define como un modelo de predicción [14] basado en las propiedades físicas: curva de destilación y densidad o °API las cuales se mencionan a continuación:

- *Método de prueba ASTM D976*: Método de dos variables, que involucra la temperatura del 50% de la destilación ASTM D86 y la °API del carburante. La estimación del NC. esta dada por la siguiente ecuación:

$$ICC = -420.34 + 0.016G^2 + 0.192G \log M + 65.01(\log M)^2 - 0.0001809M^2$$

(3.2.2.2-1)

Donde

G=Gravedad API

M=Temperatura del 50% de destilación en grados Fahrenheit, determinada por el método ASTM D86.

- *Método de prueba ASTM D4737*: Método de 4 variables que involucra la gravedad API, y las temperaturas a 10, 50 y 90% de la curva de destilación de la Norma ASTM D86. La ecuación que estima el índice de cetano, corresponde a las siguientes ecuaciones:

Para combustibles >500 ppm de azufre

$$ICC = 45.2 + 0.0892(T_{10N}) + [0.131 + 0.0901(B)][T_{50N}] + [0.0523 - (0.420)(B)][T_{90N}] + [0.00049][T_{90N}] + [0.00049][(T_{10N})^2 - (T_{90})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2 \quad (3.2.2.2 - 2)$$

Para combustibles <500 ppm de azufre

$$ICC = -454.74 - 1641.416\rho + 774.74\rho^2 - 0.554T_{50} + 97.083(\log(T_{50}))^2 \quad (3.2.2.2 -3)$$

Donde:

ρ =Densidad en (Kg/L).

T_{50} = Temperatura a la que ebulle el 50% en volumen medida de ASTM D86.

Finalmente, es definido por ETHYL Corporation una ecuación que estima el número de cetano mediante la siguiente ecuación:

$$NC = 5.28 + 0.371 * (ICC) + 0.0112 * (ICC)^2 \quad 3.2.2.2 - 4$$

3.2.3 Propiedades de diésel en México

Al igual que la situación de la gasolina, las propiedades del diésel y su composición varía de acuerdo a la región, las normas ambientales que se imponen, los requerimientos energéticos y el tipo de petróleo que se utilice en la destilación. En el caso de México se muestra a continuación la principal composición del diésel.

La fórmula química del diésel es $C_{12}H_{23}$, moviéndose entre los valores $C_{10}H_{20}$ a $C_{15}H_{28}$. Su composición química consiste en un 75% de hidrocarburos saturados (básicamente parafinas y cicloparafinas) y un 25% de hidrocarburos aromáticos, incluyendo naftalenos y alquilbencenos, el número de cetano del diésel comercial, corresponde a un mínimo de 45 cetanos [25].

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Para el desarrollo de la estimación de los números de octano (RON y MON), el índice de cetano y número de cetano, se ha desarrollado en esta tesis las siguientes etapas:

- Medición de la densidad de las muestras comerciales (gasolina y diésel) mediante el uso de un picnómetro de volumen 11.64 mL. El procedimiento ocupado consistió en medir la masa del picnómetro vacío a una temperatura de 15.6°C (60 F) en una balanza analítica, posteriormente, el picnómetro fue llenado con la muestra (gasolina o diésel) y llevado nuevamente a equilibrio térmico para medir el peso del picnómetro con la muestra. La diferencia de pesos entre el picnómetro con la muestra y el picnómetro vacío, medidos experimentalmente fueron divididos por el volumen del picnómetro (11.64 mL) para la obtención de la densidad. Cada muestra fue realizada por triplicado obteniéndose la densidad como un promedio de los resultados experimentales.
- Determinación de las curvas de destilación de las muestras comerciales (gráfica de temperatura en función del porcentaje en volumen evaporado de la muestra) e obtención de tiempos de retención y temperaturas de ebullición de los picos cromatográficos, se procedió a la implementación de la Destilación Simulada (SimDis) en la cual es necesario el uso de cromatografía de gases (GC) acompañado de un detector, en nuestro caso, se ocupó un detector de ionización de llama (FID) a condiciones establecidas por la ASTM D3710 para el caso de la gasolina y ASTM D2887 para el diésel (las condiciones ocupadas para cada método en el cromatógrafo de gases se muestran en la sección 4.2, tabla 4.2-4). Una descripción detallada de los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887 se muestran en la sección técnica: ASTM D2887 y ASTM D3710.
- Identificación de los compuestos químicos correspondientes a cada pico cromatográfico, mediante el uso de espectrometría de masas (MS), una descripción del método se ha desarrollado en la sección técnica: espectrometría de masas.

- Paralelo a los pasos anteriores, se desarrolló mediante el uso del software RStudio la estimación de los coeficientes de las variables explicativas de los modelos de regresión lineal múltiple propuestos (ecuación 1 y 2) a partir de la composición en fracción volumen de parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y oxigenados (composición PIONA) de 52 gasolina publicadas (ver anexo 1A y 1B), una descripción detallada de la estimación de los coeficientes y la validación del modelo se da en la sección técnica de Regresión lineal múltiple.

$$\begin{aligned}
 RON &= \beta_0 + \beta_p \sum_{i=1}^n \frac{RON_{p20\%}}{RON_p} * y_i * RON_{p20\%} + \beta_{ip} \sum_{i=1}^n \frac{RON_{ip20\%}}{RON_{ip}} * y_i * \\
 RON_{ip20\%} &+ \beta_o \sum_{i=1}^n \frac{RON_{o20\%}}{RON_o} * y_i * RON_{o20\%} + \beta_n \sum_{i=1}^n \frac{RON_{n20\%}}{RON_n} * y_i * \\
 RON_{n20\%} &+ \beta_a \sum_{i=1}^n \frac{RON_{a20\%}}{RON_a} * y_i * RON_{a20\%} + \beta_{ox} \sum_{i=1}^n \frac{RON_{ox20\%}}{RON_{ox}} * y_i * \\
 RON_{ox20\%} & \dots \dots \dots (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 MON &= \beta_0 + \beta_p \sum_{i=1}^n \frac{MON_{p20\%}}{MON_p} * y_i * MON_{p20\%} + \beta_{ip} \sum_{i=1}^n \frac{MON_{ip20\%}}{MON_{ip}} * y_i * \\
 MON_{ip20\%} &+ \beta_o \sum_{i=1}^n \frac{MON_{o20\%}}{MON_o} * y_i * MON_{o20\%} + \beta_n \sum_{i=1}^n \frac{MON_{n20\%}}{MON_n} * y_i * \\
 MON_{n20\%} &+ \beta_a \sum_{i=1}^n \frac{MON_{a20\%}}{MON_a} * y_i * MON_{a20\%} + \beta_{ox} \sum_{i=1}^n \frac{MON_{ox20\%}}{MON_{ox}} * y_i * \\
 MON_{ox20\%} & \dots \dots \dots (2)
 \end{aligned}$$

Los coeficientes aceptados en el modelo se obtuvieron mediante el método Stepwise (ver sección técnica: regresión lineal múltiple) y se validó el modelo mediante el cumplimiento de los criterios de los residuos en el modelo de regresión lineal múltiple: independencia, linealidad, y normalidad.

- Posterior a la determinación de la densidad, curvas de destilación y determinación de los volúmenes de los compuestos involucrados en la muestra de gasolina y diésel mediante la implementación de la SimDis por GC-FID – GC-MS. Se estimó los números de octano (RON y MON) de la

gasolina en los modelos obtenidos, se validan los resultados estimados mediante los obtenidos por el Instituto Mexicano de Petróleo de una muestra de gasolina Magna.

- El índice de cetano y número de cetano son estimados por la ecuación propuesta en la ASTM D976 la cual es función de la temperatura a la cual se ha evaporado del 50% de la muestra por destilación ($T_{50\%}$) y su densidad a 15.6°C (60F). Posteriormente, es calculado el número de cetano, con la función propuesta por ETHYL Corporation.

4.1 Resultado experimental y discusión de la densidad de la gasolina y diésel

Las mediciones de la densidad de las dos muestras (gasolina y diésel) se realizaron utilizando un picnómetro (figura 4.1-1) a una temperatura de 15.56°C (60 F) hasta alcanzar el equilibrio térmico. Posteriormente se secó rápidamente y se pesó nuevamente en la balanza analítica para obtener el peso de la muestra. El procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 4.1-1:



Figura 4.1-1 Medición de la densidad con el equipo utilizado

Tabla 4.1-1 Medición de la densidad a 15.6 °C, los valores promedio se muestran en negritas.

Prueba	Gasolina (g/mL)	Diesel (g/mL)
1	0.698	0.861
2	0.698	0.843
3	0.720	0.769
Densidad (g/mL)	0.705	0.824

15.6 °C a equilibrio térmico. Volumen del picnómetro= 11.6374 mL

Para validar estos resultados, en la tabla 4.1-2 se exhiben los valores obtenidos por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) [26] donde se muestra la densidad; presión de vapor; temperaturas T_{IBP} , T_{10} , T_{50} , T_{90} , y T_{FBP} ; RON, MON y ON; composición en volumen de las familias que constituyen la mezcla de gasolina, para la gasolina regular y gasolina E10 (gasolina regular con 10% v/v de etanol).

Tabla 4.1-2 Valores experimentales del IMP.

Parámetro	Gasolina Regular	Gasolina Regular
	ZMVM	E10
Gravedad específica 20/4 °C	0.735	0.7329
Presión de vapor, lb/plg ²	7.94	8.1
Temperatura inicial de ebullición, °C	40.2	41.6
Al 10% evaporado, °C	57.5	58.8
Al 50% evaporado, °C	90.5	103.2
Al 90% evaporado, °C	157.5	156.3
Temperatura de ebullición final, °C	213.8	205.7
Residuo de destilación, %vol	1	1
Azufre, mg/Kg	10.2	3.4
Número de Octano, RON	91.8	92.5
Número de Octano, MON	82.7	84.6
Índice de octano (RON+MON)/2	87.2	86.6
Olefinas, %volumen	7	3.3
Aromáticos, %volumen	22.9	16.6
Parafinas, %volumen	1.6	10.6
Isoparafinas, %volumen	37.1	48.7
Naftenos, %volumen	8	7.6
Benceno, %volumen	0.69	0.55
Oxigenado, %volumen	10.9	9.9

Se contempla que el valor que obtuvimos en el laboratorio (0.705), y 0.735 para la gasolina reportada del IMP difiere un poco debido a que el valor obtenido para el IMP corresponde a la medición para un lote de gasolina; en nuestro caso para una muestra de una gasolinera. El caso del diésel se compara con lo reportado en la hoja de seguridad de PEMEX que se dice que la densidad del diésel esta entre 0.832 - 0.95 g/mL y para nosotros 0.824 g/mL.

4.2 Preparación de muestras, obtención de cromatogramas y su relación con la rampa de calentamiento.

Para la implementación de la destilación simulada (SimDis) se prepararon cuatro muestras de concentración 1:100 (una parte de la muestra por cada cien partes de CS₂) para la gasolina, diésel y compuestos de calibración correspondientes; y dos muestras más de CS₂ grado analítico como blanco. Todas las muestras mencionadas fueron inyectadas en el cromatógrafo de gases, de acuerdo con lo establecido en los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887 (ver sección técnica: Destilación Simulada). Las concentraciones de las muestras, composición y concentración de calibración para el diésel y gasolina se dan en las tablas 4.2-1, 4.2-2 y 4.2-3. Las condiciones de operación para la inyección de las muestras en las columnas cromatográficas se dan en las tablas 4.2-4. Y Los resultados obtenidos por CG-FID se muestran en la figura 4.2-1.

Tabla 4.2-1 Concentración de las muestras ocupadas para la implementación de los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887.

Muestra	Concentración	Descripción
Gasolina		
1	Puro	CS ₂
2	1:100	gasolina + CS ₂
3	1:100	Calibración gasolina + CS ₂
Diesel		
4	Puro	CS ₂
5	1:100	diesel + CS ₂
6	1:100	Calibración diesel + CS ₂

Tabla 4.2-2 Composición de la muestra de calibración del diésel

Componente	Aforo con matraz de aforación			
	Volumen (mL)	Dilución 1:10	Dilución 1:100	B.P Teórico (°C)
nC10	1.4	0.14	0.014	174
nC12	2.2	0.22	0.022	216
nC14	1.3	0.13	0.013	254
nC16	0.8	0.08	0.008	287

Tabla 4.2-3 Composición de la muestra de calibración de la gasolina.

Aforo con matraz de aforación					
Componente	Volumen (mL)	Dilución 1:10	Dilución 1:100	°API	Teb Teórico [°C]
nC6	0.5	0.05	0.005	0.664	68
nC7	0.9	0.09	0.009	0.6882	98
Tolueno	1	0.1	0.01	0.8719	110
nC8	0.5	0.05	0.005	0.7068	125
P-Xileno	0.8	0.08	0.008	0.8657	138
n-Propilbenceno	0.4	0.04	0.004	0.8666	160
n-C10	0.3	0.03	0.003	0.7341	173
n-Butilbenceno	0.3	0.03	0.003	0.8646	183
nC12	0.3	0.03	0.003	0.7526	216
nC13	0.2	0.02	0.002	0.7601	235
nC14	0.2	0.02	0.002	0.7667	252

Tabla 4.2-4 Condiciones de operación en la columna cromatográfica.

Condiciones de columna cromatográfica		
Descripción	ASTM D3710	ASTM D2887
Material de fase líquida	HB-HIT	HB-HIT
Soporte sólido	Dimetilpolisiloxano	Dimetilpolisiloxano
Longitud (m)	105	105
Temperatura inicial de columna °C	40	30
Temperatura final de columna °C	240	240
Temperatura del detector	240	240
Rampa de calentamiento °C/min	8.33	10
Gas acarreador	Nitrógeno	Nitrógeno
Flujo gas acarreador cm ³ /min	40	40
Tamaño de muestra µL	0.2	0.2
Tipo de detector	FID	FID
cortes/segundo	50	50

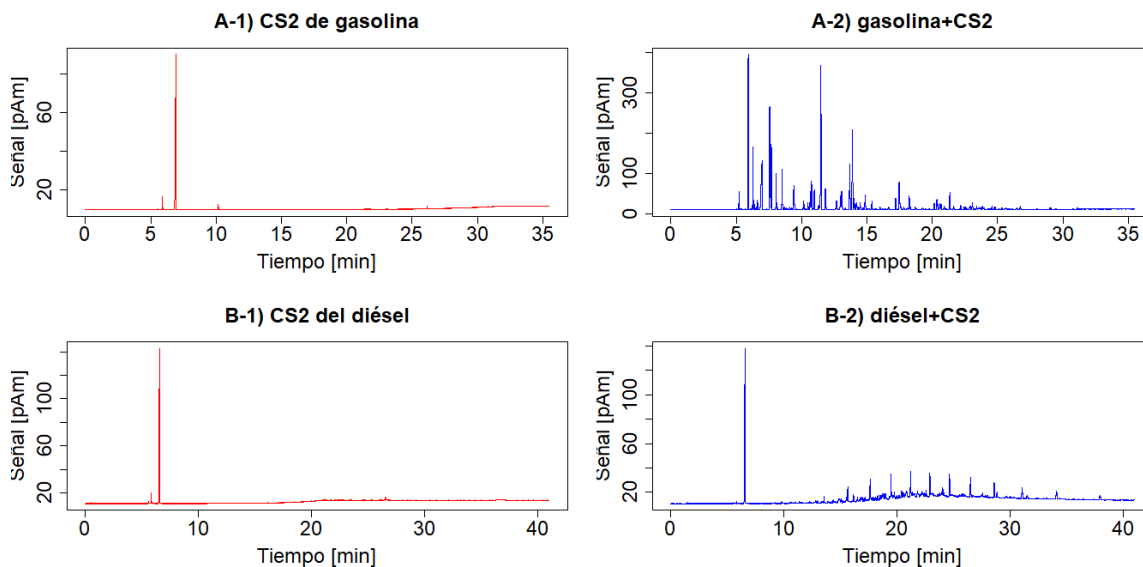


Figura 4.2-1 Cromatogramas obtenidos de CG-FID, para la gasolina (A-2), diésel (B-2).

Los resultados obtenidos por GC-FID no pueden ser usados directamente para la implementación de la SimDis debido a que las muestras A-2 y B-2 fueron diluidas con CS₂. Por lo que primero se realizó un tratamiento de datos el cual consistió en la obtención del área de corte (definido como la integración de valle a valle de cada pico cromatográfico) para posteriormente restar de cada muestra su respectivo blanco (los métodos de prueba ASTM D3710 y ASTM D2887 lo denomina área correcta de corte), en la siguiente figura se muestra los cromatogramas de área correcta de corte.

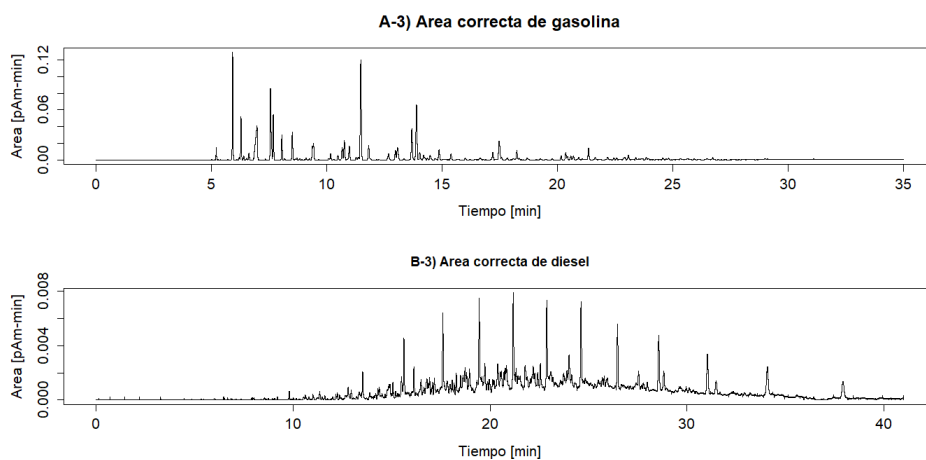


Figura 4.2-2 Área correcta de corte de las muestras de gasolina y diésel.

De los cromatogramas obtenidos se observó que el pico correspondiente al $t_{\text{retención}}$ (tiempo que tarda el compuesto en eluirse a lo largo de la columna) del CS_2 , al ser restado el blanco de la muestra de área de corte correspondiente, ya no se presenta en los cromatogramas de área correcta de corte de la muestra (aspecto que es más notorio en la muestra de diésel). Es decir que, los cromatogramas de área correcta de corte, corresponden únicamente a gasolina, diésel, y calibraciones.

Una característica que presenta el uso de cromatografía de gases es que es posible establecer una relación entre la temperatura de la columna cromatográfica a presión atmosférica y los $t_{\text{retención}}$ de cada pico cromatográfico, debido al conocimiento de la rampa de calentamiento a lo largo de la experimentación, lo cual permite establecer una relación entre la temperatura y el área correcta de corte. Una vez establecido la temperatura en función del área correcta, es posible generar una relación entre el %volumen (la norma ASTM D2887 lo define como el área correcta acumulada, dividida entre el total y multiplicada por 100) en función de la temperatura, esta relación se le conoce como curva de destilación.

Resulta de interés las curvas de destilación para las normas ambientales NOM-016-CRE-2016 [6] (especificaciones de calidad de productos petrolíferos), y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 [7] (Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental) a 1 atmósfera de presión, en nuestro caso, los resultados experimentales obtenidos por cromatografía de gases se realizaron a presión atmosférica (en la Ciudad de México corresponde a 0.77 atmósferas).

El método de prueba usado convencionalmente y solicitado por las NOM's para la obtención de temperaturas de ebullición de combustibles ligeros e intermedios a presión de 1 atmósfera corresponde a la ASTM D86 (Método de prueba estándar para la destilación de productos derivados del petróleo y combustibles líquidos a presión atmosférica). La cual consiste en una destilación discontinua de la muestra para la determinación cuantitativa de los intervalos de ebullición con respecto a los volúmenes destilados. La norma ASTM D2887 establece que, a partir de los resultados experimentales obtenidos por este método y por el método de prueba

ASTM D3710 es posible generar las curvas de destilación que se obtendrían si se ocupara la ASTM D86 para la misma muestra, mediante la siguiente ecuación:

$$t_n = a_0 + a_1T_{n-1} + a_2T_n + a_3T_{n+1} \quad 4.2 - 1$$

Donde t_n = temperatura correspondiente al método de prueba ASTM D86 o ASTM D3710

Los coeficientes dependen del % volumen y las T_n a las temperaturas experimentales, los valores de los coeficientes y temperaturas se muestran a continuación:

Tabla 4.2-5 Valores de los coeficientes y temperaturas para ASTM D2887 a ASTM D86

t_n °C	a_0	a_1	a_2	a_3	T_{n-1}	T_n	T_{n+1}
IBP	25.351	0.32216	0.71187	-0.04221	T_{IBP}	T_5	T_{10}
5%	18.822	0.06602	0.15803	0.77898	T_{IBP}	T_5	T_{10}
10%	15.173	0.20149	0.30606	0.48227	T_5	T_{10}	T_{20}
20%	13.141	0.22677	0.29042	0.46023	T_{10}	T_{20}	T_{30}
30%	5.7766	0.37218	0.30313	0.31118	T_{20}	T_{30}	T_{50}
50%	6.3753	0.07763	0.68984	0.18302	T_{30}	T_{50}	T_{70}
70%	-2.8437	0.16366	0.42102	0.38252	T_{50}	T_{70}	T_{80}
80%	-0.21536	0.25614	0.40925	0.27995	T_{70}	T_{80}	T_{90}
90%	0.09966	0.24335	0.32051	0.37357	T_{80}	T_{90}	T_{95}
95%	0.8988	-0.0979	1.03816	-0.00894	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}
FBP	19.444	-0.38161	1.08571	0.17729	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}

Los resultados experimentales de las temperaturas, $t_{retención}$ del volumen evaporado de la muestra (% volumen) a presión atmosférica y temperaturas a 1 atmosfera de presión calculadas mediante la ecuación propuesta por la ASTM D2887 se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.2-6 Relación entre temperatura de ebullición (T_{eb}), % volumen de evaporación y temperatura calculada ASTM D86

%Vol	Gasolina			Diésel		
	t_{ret} [min]	T_{eb} exp. [°C]	T_{eb} D86 [°C]	t_{ret} [min]	T_{eb} exp. [°C]	T_{eb} D86 [°C]
IBP	5.20	40	64.93	9.79	127.85	185.37
5	5.91	40	60.69	14.85	178.48	207.34
10	6.27	42.25	61.68	16.50	194.97	215.54
20	7.55	52.92	64.38	18.72	217.16	228.05
30	8.06	57.12	69.41	20.39	233.86	238.95
50	11.47	85.54	89.17	23.18	261.78	259.10
70	13.89	105.72	106.73	26.49	294.93	285.36
80	17.22	133.47	127.62	28.68	316.79	302.68
90	20.98	164.78	154.54	31.90	348.99	328.38
95	23.42	185.08	174.85	34.30	372.97	350.10
FBP	28.94	231.12	198.48	39.86	428.63	367.20

4.3 Predicción del método propuesto de las curvas de la Destilación Simulada (uso de las Normas ASTM D3710 y ASTM D2887).

4.3.1 Calibración de método para predecir la SimDis utilizando compuestos ancla.

Para la calibración de nuestro método se utilizaron los mismos compuestos que la norma ASTM llama compuestos de calibración estándar. El cromatograma de los compuestos asociados con la gasolina y el diésel se presentan en la figura 4.3.1-1.

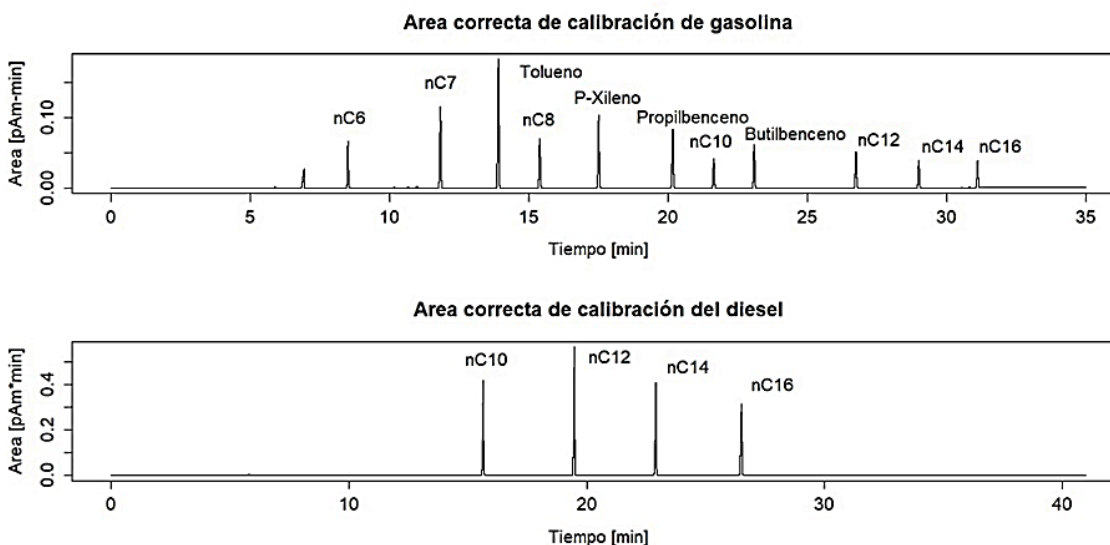


Figura 4.3.1-1 Cromatogramas de los compuestos de calibración de la gasolina y el diésel

Con estos cromatogramas es posible crear una comparación entre nuestra propuesta y las ASTM D3710 (gasolina) y D2887 (diésel), tablas 4.3.1-1 y 4.3.1-2. En estas tablas se observa t_{ret} que es el tiempo de retención respectivo en los dos métodos, y T_{eb} que corresponde a las temperaturas, experimental en la columna más nueva y calibración ASTM. El efecto de trabajar a una presión menor se observa en las respectivas figuras 4.3.1-2 (comparación de los resultados experimentales de la gasolina con la ASTM D3710) y 4.3.1-3 (comparación de los resultados experimentales del diésel con la ASTM D2887), donde se compara el tiempo de retención y la temperatura por componente.

4.3.1-1 Resultados Curva de Calibración de la gasolina				
Alcano	Calibración Gasolina		Calibración ASTM D3710	
	t _{ret} (min)	Teb (°C)	t _{ret} (min)	Teb (°C)
nC6	8.50	60.82	3.44	68
nC7	11.81	88.42	4.81	98
Tolueno	13.89	105.75	5.57	110
nC8	15.38	118.15	6.12	125
p-Xileno	17.50	135.80	6.94	138
n-Propilbenceno	20.16	157.96	7.90	160
nC10	21.63	170.23	8.45	173
n-Butilbenceno	23.08	182.31	9.00	183
nC12	26.74	212.75	10.51	216
nC13	29.00	231.57	11.47	235
nC14	31.11	240	13.19	252

4.3.1-2 Resultados Curva de calibración del diesel				
Alcano	Calibración Experimental		Calibración ASTM D2887	
	t _{ret} (min)	Teb (°C)	t _{ret} (min)	Teb (°C)
nC10	15.64	186.42	15.23	187.78
nC12	19.48	224.75	18.37	233.33
nC14	22.91	259.07	20.20	261.11
nC16	26.51	295.07	23.88	311.11

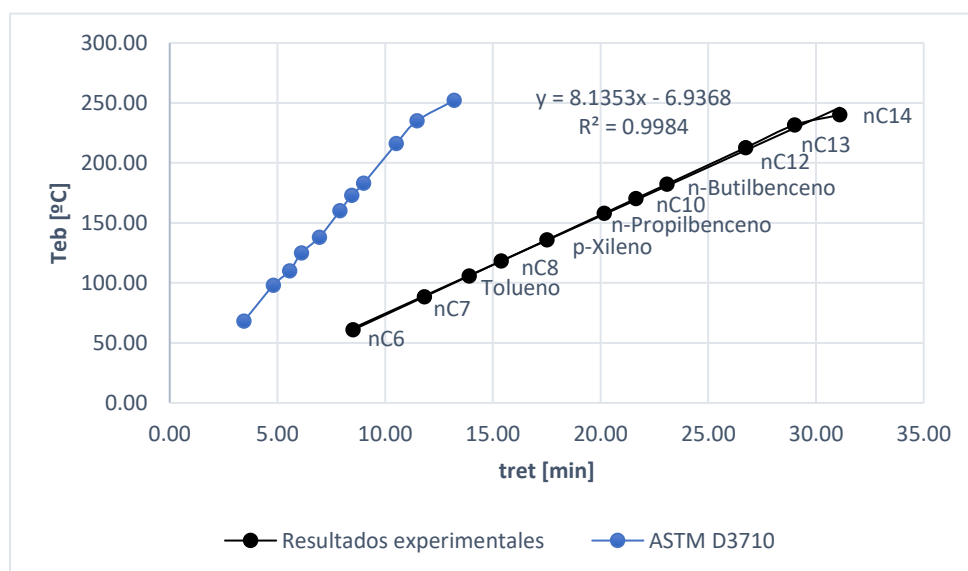


Figura 4.3.1-2 Curva de destilación SimDis de los compuestos de calibración de la gasolina.

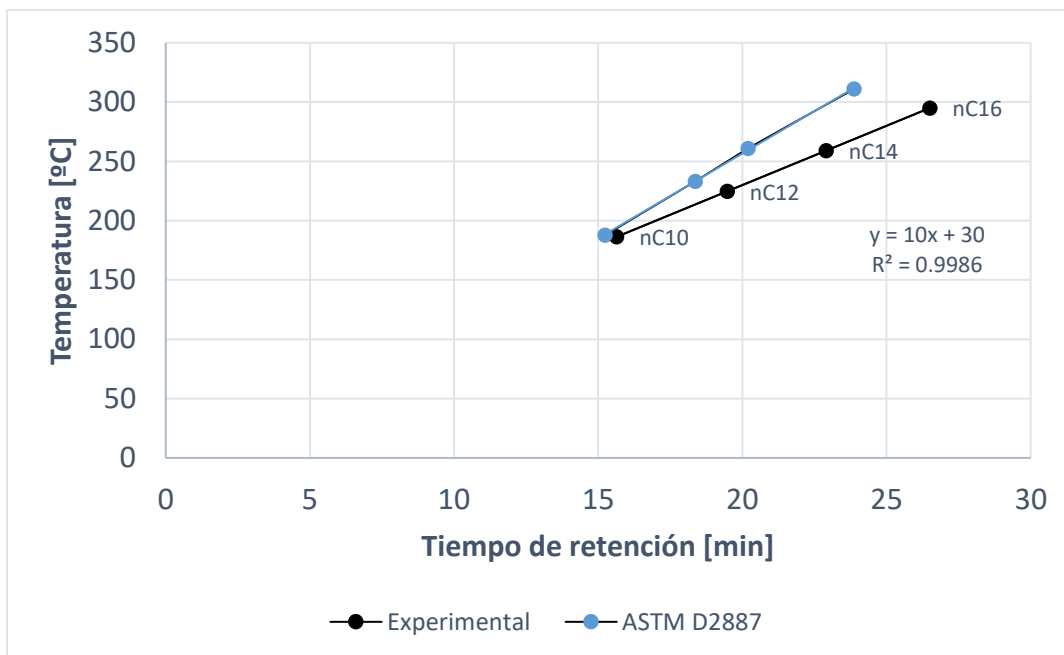


Figura 4.3.1-3 Curva de destilación SimDis de los compuestos de calibración del diésel.

Al compararse las temperaturas de ebullición de cada compuesto en la gasolina con el de la norma ASTM D3710 (figura 4.4.1-2) contra nuestra propuesta, se nota que difieren muy poco de las publicadas por la ASTM a pesar de la diferencia de presión, el mismo efecto se observa en el diésel (figura 4.4.1-3). Si comparamos las temperaturas de ebullición en función de los tiempos de retención de los estándares de calibración obtenidos experimentalmente con los establecidos por las ASTM para la gasolina (figura 4.4.1-2) y diésel (figura 4.4.1-3). Los tiempos de retención son mayores. Por lo tanto, la separación en los compuestos es mejor y hay una mejor resolución que permitirá una mejor identificación de cada pico. Una mejor separación de los picos cromatográficos se debe al uso de una mejor columna cromatográfica (105 metros) en la experimentación a comparación de las utilizadas por la ASTM D3710 y ASTM D2887, las cuales tienen una longitud de 10 metros. También a una mejor selección de condiciones de operación en la columna, ya que, al transcurrir el tiempo, se tiene un calentamiento menor (8.13 °C/min para la gasolina y 10 °C/min para el diésel) a comparación de los métodos de prueba (19.7°C/min en la ASTM D3710 y 14.29 °C/min para la ASTM D2887).

4.3.2 Uso de los datos experimentales para la construcción de las curvas de SimDis D86 (TBP), SimDis D3710 (destilados ligeros) y SimDis D2887 (diésel).

Con los datos experimentales también se puede predecir la TBP que produciría la norma D86, de los casos que estamos trabajando (diésel y gasolina). Se presentan de la norma D86 (% volumen) vs los resultados experimentales, los cuales se muestran en la tabla 4.3.2-1 y se graficaron en la figura 4.3.2-1.

Tabla 4.3.2-1 Resultados experimentales de SimDis para la gasolina y el diésel.

%Volumen	Gasolina			Diésel		
	t _{ret} [min]	Temperatura Exp. [°C]	Temperatura D86 [°C]	t _{ret} [min]	Temperatura Exp. [°C]	Temperatura D86 [°C]
0.5	5.20	40	64.93	9.79	127.85	185.37
5	5.91	40	60.69	14.85	178.48	207.34
10	6.27	42.25	61.68	16.50	194.97	215.54
20	7.55	52.92	64.38	18.72	217.16	228.05
30	8.06	57.12	69.41	20.39	233.86	238.95
50	11.47	85.54	89.17	23.18	261.78	259.10
70	13.89	105.72	106.73	26.49	294.93	285.36
80	17.22	133.47	127.62	28.68	316.79	302.68
90	20.98	164.78	154.54	31.90	348.99	328.38
95	23.42	185.08	174.85	34.30	372.97	350.10
99.5	28.94	231.12	198.48	39.86	428.63	367.20

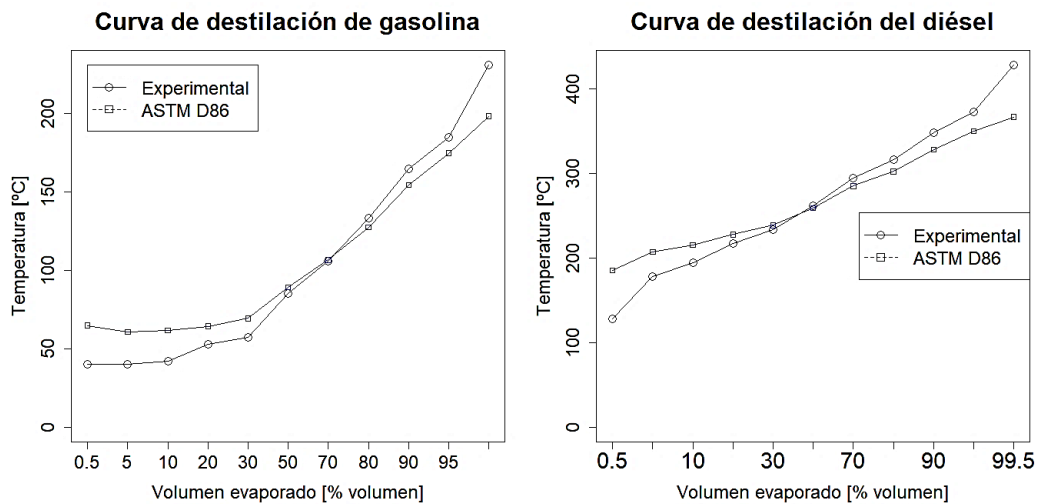


Figura 4.3.2-1 Curvas de SimDis de la gasolina y diésel.

Ambos resultados se parecen bastante; pero existe una diferencia en los compuestos más ligeros y en los pasados. Las diferencias se explicarán con más detalle en las siguientes secciones.

A continuación, se trabajó con los métodos de prueba D3710 (destilados ligeros) y D2887 (diésel). Para validarlas también se presentan resultados obtenidos por el Instituto Mexicano del Petróleo [26] (que no reporta la norma que utilizaron; pero este tipo de resultados deben utilizar la norma D3710 en una gasolina de la ZMVM) y con los resultados de Castillo Hernández P. et al. [18] (diésel comercial ZMG y norma D86). La comparación de los resultados se observa en la tabla 4.3.2-2.

Tabla 4.4.2-2 Comparación de resultados experimentales con el Instituto Mexicano del Petróleo para la gasolina y Castillo Hernández P. para el diésel.

%Volumen	Gasolina			Diésel		
	IMP.	Teb exp. ASTM D3710 [°C]	*% Dif	Castillo H. P. ASTM D86 [°C]	Teb exp. ASTM D86 [°C]	*% Dif
0.5	40.2	40	0.50	175.8	185.37	5.44
10	57.5	42.25	26.53	200.1	215.54	7.71
50	90.5	85.54	5.48	267.5	259.10	3.14
90	157.5	164.78	4.62	336.3	328.38	2.36
99.5	213.8	231.12	8.10	357.3	367.20	2.77

- Las diferencias (Dif) fueron evaluadas mediante la ecuación: $|\text{Valor teórico} - \text{Valor experimental}| / \text{Valor teórico}$.

Para la gasolina, se observó la mayor diferencia en la T_{10} (temperatura a la cual ha evaporado el 10% del combustible) nuestra medida en comparación de la reportada por el IMP, difieren en 26.53%. Esto puede explicarse con la estación del año en que se elaboró el combustible. Durante las estaciones del año de mayor temperatura, se busca minimizar la presión de vapor del combustible, dando como resultado una T_{10} de mayor temperatura a comparación de estaciones de invierno donde se busca que la T_{10} sea de menor temperatura para facilitar el arranque en frío del motor.

Para el caso del diésel, se observó que la temperatura calculada por la ecuación recomendada por método de prueba ASTM D86, no difiere en gran medida de la publicada por Castillo Hernández. P. *et al.* Por lo que es validada la ecuación recomendada por la ASTM D2887 (ecuación 4.2-1) para pasar de condiciones experimentales a temperaturas de presión de 1 atmosfera.

4.4 Identificación de los compuestos por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-FID – GC-MS).

Una vez establecido y validados los resultados de la mejora al SimDis se procedió a la identificación de los compuestos mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas. De cualquier manera, se utiliza la mezcla calibración del método de prueba estándar D-2887 y D3710. Con esta mezcla tanto en la GC-FID como en la GC-MS se establecen los compuestos que son anclas¹ en los cromatogramas respectivos (figura 4.4-1 y 4.4-2).

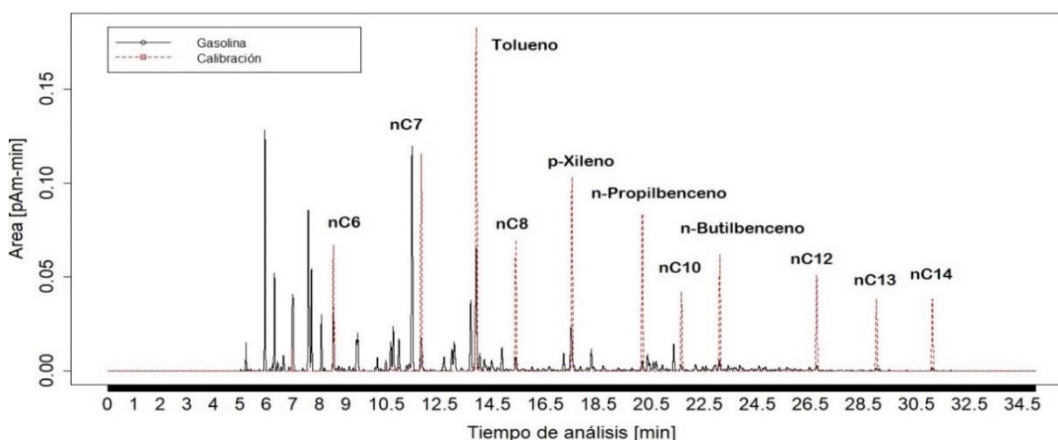


Figura 4.4-1 Cromatogramas traslapados de la gasolina con su calibración

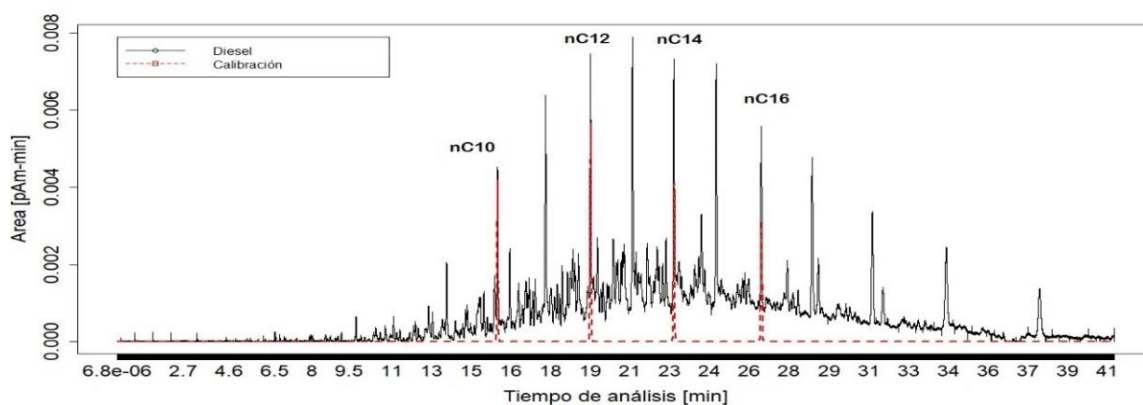


Figura 4.5-2 Cromatogramas traslapados del diésel con su calibración.

¹ Un compuesto ancla es un compuesto identificado mediante el estándar, se utiliza para separar los compuestos que pueden existir entre su intervalo de temperaturas de ebullición y después de esté (aun cambiando los tiempos de retención en la columna).

Posterior al uso de anclas se procedió a identificar los compuestos químicos y después a clasificarlos de acuerdo con su familia química en parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y oxigenados en % volumen, se muestran los resultados obtenidos y se realiza el análisis de resultados para la gasolina y el diésel en los siguientes apartados.

4.4.1 Resultados de espectrometría de masas en la muestra de gasolina

Al realizar la espectrometría de masas en la gasolina se identificaron 132 compuestos por GC (cromatografía de gases), de los cuales se encontraron 92 compuestos por MS (espectrometría de masas). Conociendo el compuesto y de acuerdo con su fórmula se procedió a su clasificación resultado que se muestra en la tabla 4.4.1-1, agrupándolos (lumping) por su familia química:

Tabla 4.4.1- 1 Concentración (en % volumen) de los compuestos químicos de acuerdo a su familia química, procedentes de la CG-MS de la muestra de gasolina.

Carbonos	%Volumen						
	Parafinas	iso-Parafinas	Olefinas	Naftenos	Aromáticos	Oxigenados	Carbono
4	1.39	0.10	-----	-----	-----	-----	1.49
5	5.88	11.58	1.47	0.02	-----	8.47	27.43
6	3.30	12.76	0.60	2.46	0.57	-----	19.70
7	1.92	6.51	2.13	0.04	6.48	-----	17.07
8	0.82	22.76	0.76	0.46	1.86	-----	26.67
9	1.13	1.71	-----	0.05	1.84	-----	4.72
10	0.03	0.42	-----	-----	2.28	-----	2.73
11	-----	-----	-----	-----	0.19	-----	0.19
Total	14.47	55.83	4.97	3.03	13.22	8.47	100.00

Con la información que se posee es posible reportar el mismo agrupamiento, ahora tomando en consideración el número de carbono. Este resultado se presenta en la figura 4.4.1-1 en donde es graficado el porcentaje en volumen de las moléculas de carbono y acorde a su familia química.

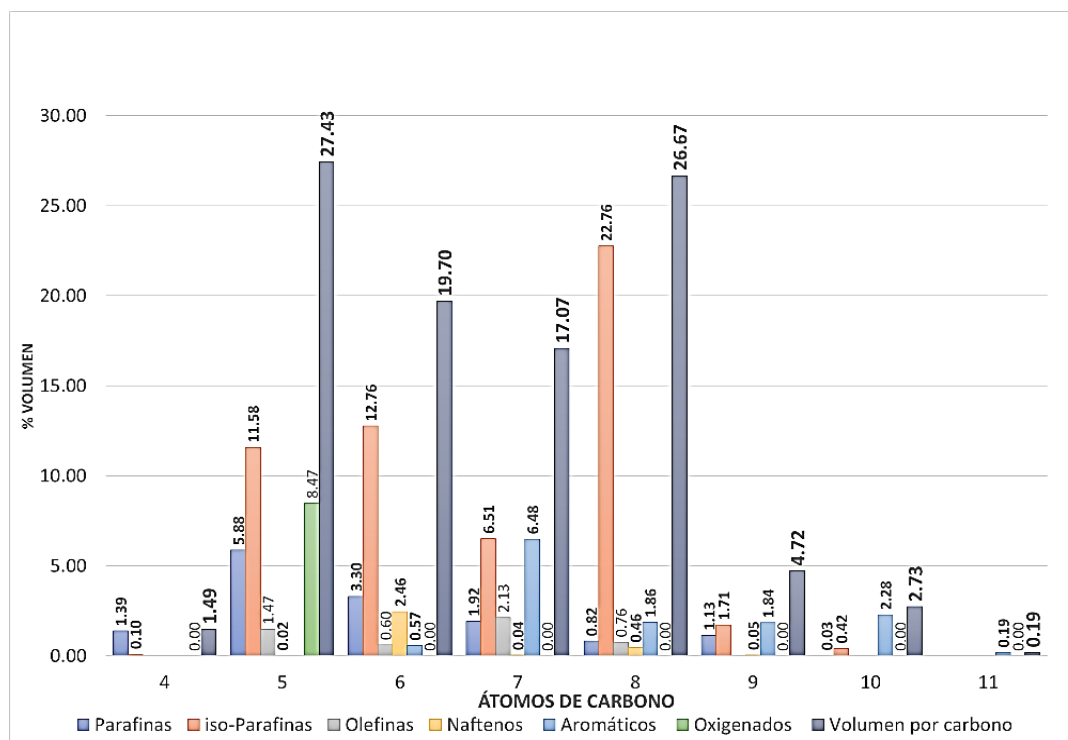


Figura 4.4.1-1 Porcentaje en volumen de acuerdo al número de átomos de carbono del compuesto y familia química.

En la gasolina analizada se observa que está formada por moléculas con un número de 4 a 11 átomos de carbono. Esto concuerda con la composición usual de la gasolina. Adicionalmente, el mayor contenido se encuentra en las moléculas con 5 a 8 átomos de carbono y hay un mayor contenido de iso-parafinas en toda la mezcla. También se detectó hasta un 8% de TMBE (metil terbutil éter) y la misma cantidad de tolueno.

Al obtener la composición de la muestra y su distribución entre los átomos de carbono, se puede mostrar la utilidad de nuestra metodología, también es posible “regresar” y construir la posible TBP de la gasolina (figura 4.4.1-2). Esto es construir

la SimDis si se aplicara la norma ASTM D3710. Se observó que la curva presentaba un menor cambio de temperatura desde su T_{IBP} (temperatura a la que ha evaporado el 0.5% de la muestra) hasta una $T_{30\%}$ (temperatura a la que ha evaporado el 30% de la muestra) el cual se observa que corresponde a un rango de C_4 hasta C_8 , esto se debe al mayor contenido de componentes en este rango el cual representa el 94.8% de los compuestos involucrados en la mezcla, lo cual se explica por la menor presión de vapor y teniendo como efecto la resistencia a los cambios de temperatura como consecuencia de las interacciones moleculares (interacciones de tipo Van der Waals y London principalmente).

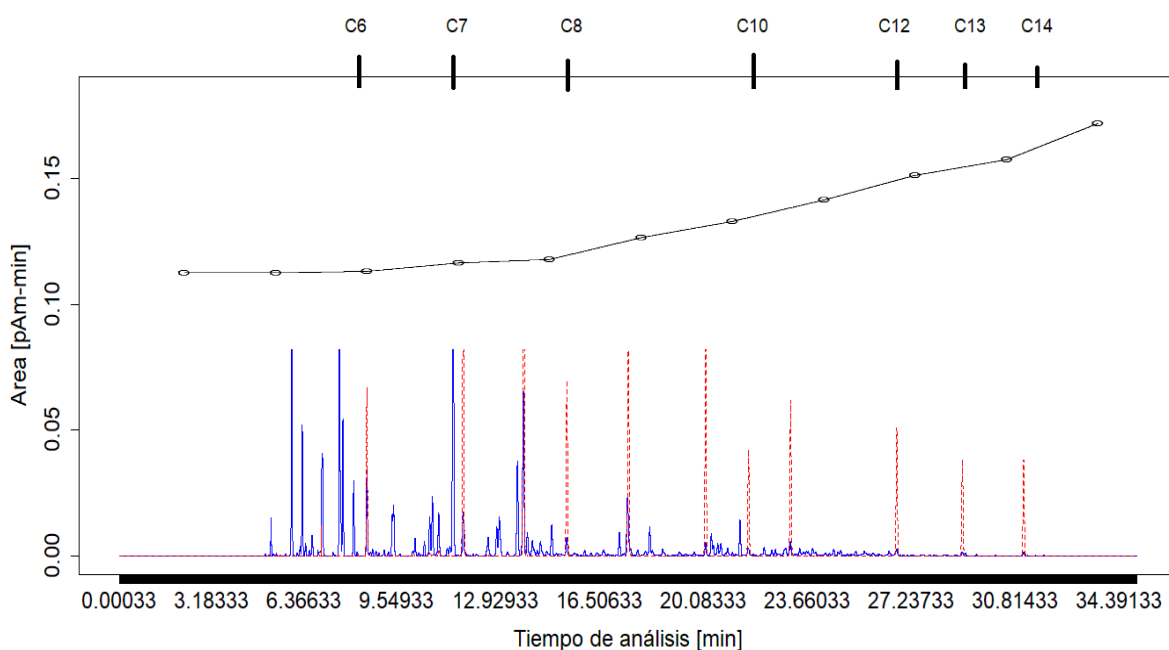


Figura 4.4.1-2 Curva SimDis y distribución de los átomos de carbono en el cromatograma de la gasolina.

4.4.2 Resultados de espectrometría de masas en la muestra de diésel.

Para el caso del diésel, se realizó el mismo procedimiento para su análisis, los resultados del lumping PIANO obtenidos por espectrometría de masas se muestran a continuación (tabla 4.4.2-1).

Tabla 4.4.2-1 Porcentaje en volumen de acuerdo al número de átomos de carbono del compuesto y familia química.

Carbonos	%Volumen						Carbonos
	Parafinas	iso-Parafinas	Olefinas	Naftenos	Aromáticos	Oxigenados	
4	---	---	---	---	---	0.030	0.03
5	---	0.011	---	---	---	0.65	0.66
6	---	---	---	---	---	---	---
7	0.01	---	1.34	0.48	0.02	1.30	3.16
8	0.02	0.10	0.37	0.57	1.46	0.56	3.08
9	0.18	0.11	2.08	1.69	2.46	---	6.53
10	1.93	0.79	0.40	0.88	6.32	1.49	11.82
11	1.65	2.20	3.58	0.20	3.13	1.67	12.43
12	1.90	1.98	1.24	1.00	5.41	---	11.53
13	2.17	0.77	---	1.58	5.90	---	10.41
14	2.10	0.40	---	0.53	---	0.62	3.65
15	2.06	3.67	---	---	0.14	---	5.88
16	3.48	6.29	---	---	---	0.59	10.36
17	3.05	2.22	---	0.30	---	0.36	5.93
18	---	---	---	---	---	---	---
19	---	0.44	---	---	---	3.56	4.00
20	---	0.35	---	---	---	---	0.35
21	---	---	---	---	---	2.23	2.23
22	---	---	---	---	---	---	---
23	---	---	---	---	---	---	---
24	---	---	---	---	---	3.01	3.01
25	---	---	---	---	---	---	---
26	0.63	---	---	---	---	---	0.63
35	----	---	4.30	---	---	---	4.30
Total	19.18	19.35	13.32	7.23	24.83	16.08	100.00

La distribución del lumping por átomo de carbonos se presenta en la figura 4.4.2-1. Se observó que la mayor cantidad en volumen lo comprenden los compuestos con átomos de 7 a 19 carbonos, los cuales representan el 88.79% de la mezcla, siendo los compuestos aromáticos (24.83%), iso-parafinas (19.35%) y parafinas (19.18%) los compuestos de mayor volumen en toda la mezcla combustible.

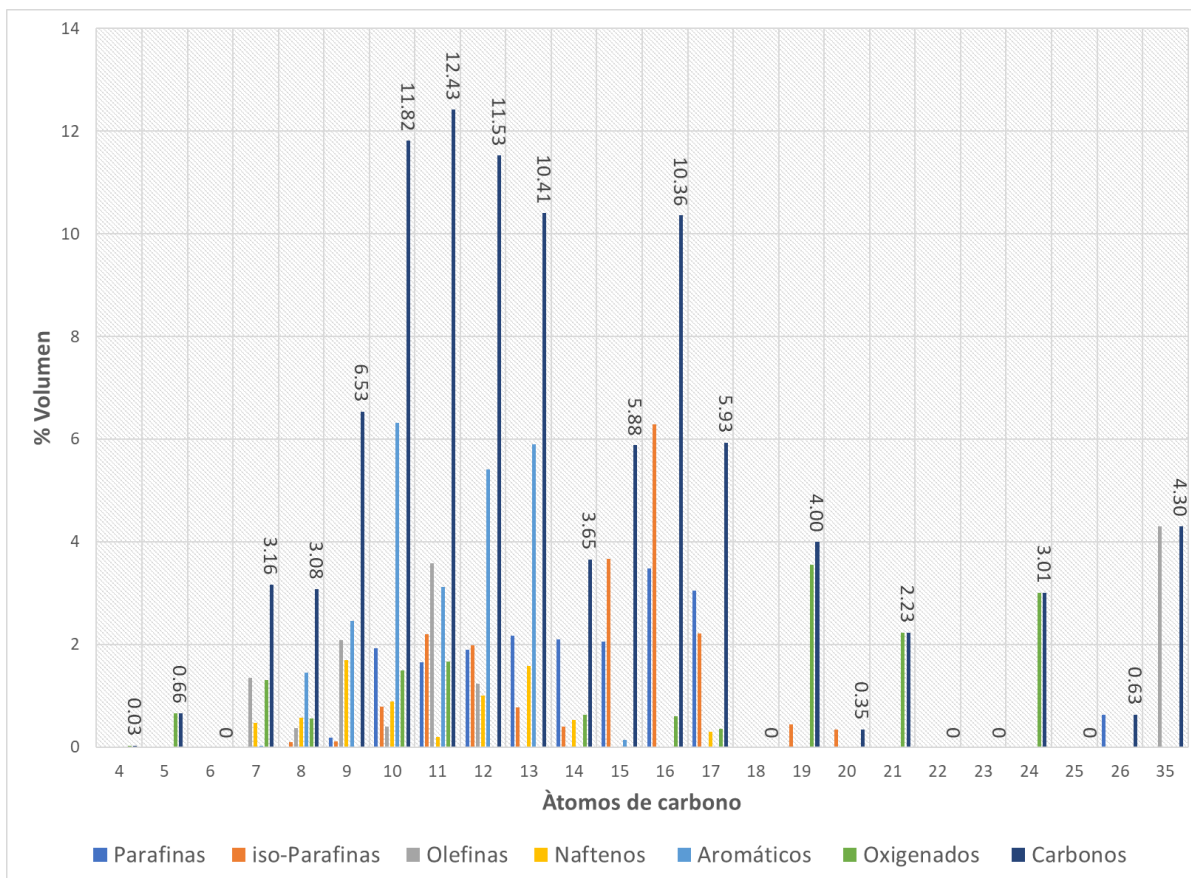


Figura 4.4.2-1 Distribución de los compuestos contenidos en el diésel por su familia número de átomos de carbono.

Al igual que el caso anterior se puede construir sin problema la TBP correspondiente a la norma ASTM D2887 para diésel. Se logró determinar que los cambios observados en la $T_{5\%}$ (temperatura a la que ha evaporado el 5% de la muestra), y $T_{95\%}$ (temperatura a la que ha evaporado el 95% de la muestra), se debe a la poca cantidad de hidrocarburos, ya que entre este intervalo de temperaturas se encuentra el 93.35%, correspondiendo a la zona con una menor presión de vapor, teniendo como resultado una resistencia a los cambios de temperatura (figura 4.4.2-2).

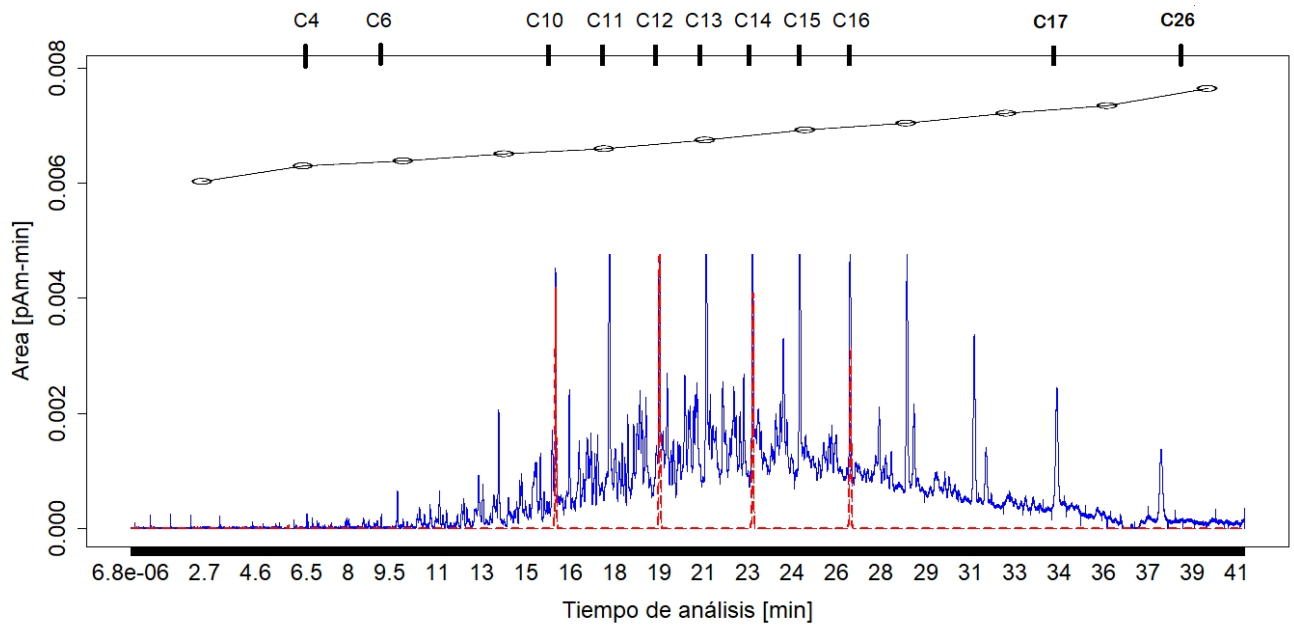


Figura 4.4.2-2 Distribución de los compuestos del diésel y su curva de destilación.

4.5 Estimación de número de cetano (CN)

Para la estimación del índice de cetano calculado (ICC) del diésel, se utilizó la ecuación ya reportada en el método de prueba ASTM D976.

$$ICC = -454.74 - 1641.416\rho + 774.74\rho^2 - 0.554T_{50} + 97.083(\log(T_{50}))^2 \quad 2.3 - 1$$

Donde, experimentalmente se medió:

$$\rho = 0.82 \text{ Kg/L}$$

$$T_{50} = 328.38 \text{ }^\circ\text{C}$$

Haciendo uso de la ecuación 2.3-2 propuesta por ETHYL Corporation, el número de cetano (CN) se obtiene mediante:

$$CN = 5.28 + 0.371 * (ICC) + 0.0112 * (ICC)^2 \quad 2.3 - 2$$

Usando las anteriores ecuaciones obtuvimos un ICC de 50.12 y un CN de 52. El valor reportado en PEMEX para diésel en el área metropolitana es 45 cetanos. En la norma NOM-CRE-2016, se pide un NC mayor a 45. Nuestro valor difiere, poco. En otra investigación Castillo Hernández P. et al. [18] estiman un número de cetano de 52.6.

4.6 Obtención de la ecuación por regresión lineal múltiple para el índice de octano (AKI).

Existen investigaciones que midieron el RON y MON para componentes puros (American Petroleum Institute Research Project 45, [21]). A parte de publicar los valores de RON y MON de las sustancias puras, realizaron un reporte de los valores del compuesto en una mezcla 20% de la molécula pura con 80% de la mezcla 60:40 de isoctano – *n*-heptano.

En este tipo de reportes solo se publican una cantidad de hidrocarburos. Entonces no hay RON y MON para todos los componentes. Con esta información y dado que conocemos los componentes de nuestra gasolina, es posible calcular ambos RON y MON a partir de los cromatogramas.

De la búsqueda bibliográfica, se logró obtener un conjunto de moléculas que representarían el 86% de las presentes en la muestra original.

Se ha reportado (Prasenjeet Ghosh, Karlton J. Hickey, Stephen B. Jaff, [13]) que el tipo de familia química y la preponderancia de cierto tipo de moléculas en la mezcla se pueden presentar efectos antagónicos² o sinérgicos. Tomando en cuenta estos comportamientos de la molécula individual y ya en la mezcla, se propone el siguiente modelo.

$$\begin{aligned} RON = & \beta_0 + \beta_p \sum_1^n \frac{RON_{pi20\%}}{RON_i} * y_i * RON_{p20\%} + \beta_{ip} \sum_1^n \frac{RON_{ip20\%}}{RON_i} * y_i * RON_{ip20\%} + \\ & \beta_o \sum_1^n \frac{RON_{oi20\%}}{RON_i} * y_i * RON_{oi20\%} + \beta_N \sum_1^n \frac{RON_{n20\%}}{RON_{ni}} * y_i * RON_{ni20\%} + \beta_a \sum_1^n \frac{RON_{ai20\%}}{RON_i} * y_i * \\ & RON_{ai20\%} + \beta_{ox} \sum_1^n \frac{RON_{oxi20\%}}{RON_i} * y_i * RON_{oxi20\%} \quad 1 \end{aligned}$$

² Efecto antagónico, se refiere a que la presencia de esta molécula en la mezcla disminuiría el número de octano

$$\begin{aligned}
MON = & \beta_0 + \beta_p \sum_1^n \frac{MON_{pi20\%}}{MON_i} * y_i * MON_{p20\%} + \beta_{ip} \sum_1^n \frac{RON_{ip20\%}}{MON_i} * y_i * MON_{ip20\%} + \\
& \beta_o \sum_1^n \frac{MON_{oi20\%}}{MON_i} * y_i * MON_{oi20\%} + \beta_N \sum_1^n \frac{MON_{n20\%}}{MON_{ni}} * y_i * MON_{ni20\%} + \beta_a \sum_1^n \frac{MON_{ai20\%}}{MON_i} * \\
& y_i * MON_{ai20\%} + \beta_{ox} \sum_1^n \frac{MON_{oxi20\%}}{MON_i} * y_i * MON_{oxi20\%} \quad 2
\end{aligned}$$

Y como ya está establecido

$$AKI = \frac{RON + MON}{2} \quad 3$$

Mediante nuestro análisis se encontró que las moléculas *n*-hexano, *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano, presentan un efecto antagónico (suponiendo que la mezcla iso-octano, *n*-heptano se comporta como una mezcla de combustible comercial con un ON de 60). Un poco menos evidente es que 2-metil-hexano, 2-metil-heptano y 4-metil-heptano, en nuestro análisis también se muestran como antagónicos, pero en realidad estas moléculas tienen un número de octano menor a 60. Mientras que las demás moléculas consideradas en la mezcla de gasolina presentan un efecto sinérgico.

Para probar el modelo se buscó en la literatura la descripción PIANO de cincuenta gasolinas publicadas, las tablas respectivas se muestran en el anexo 1A (valores de RON) y 1B (valores de MON).

Los diagramas de dispersión del RON y MON por contribución (valor de RON o MON en la mezcla combustible) de cada familia química (parafinas, iso-parafinas, naftenos, aromáticos y oxigenados) de las gasolinas publicadas, se muestra los diagramas en las figuras 4.6-1 (RON) y 4.6-2(MON).

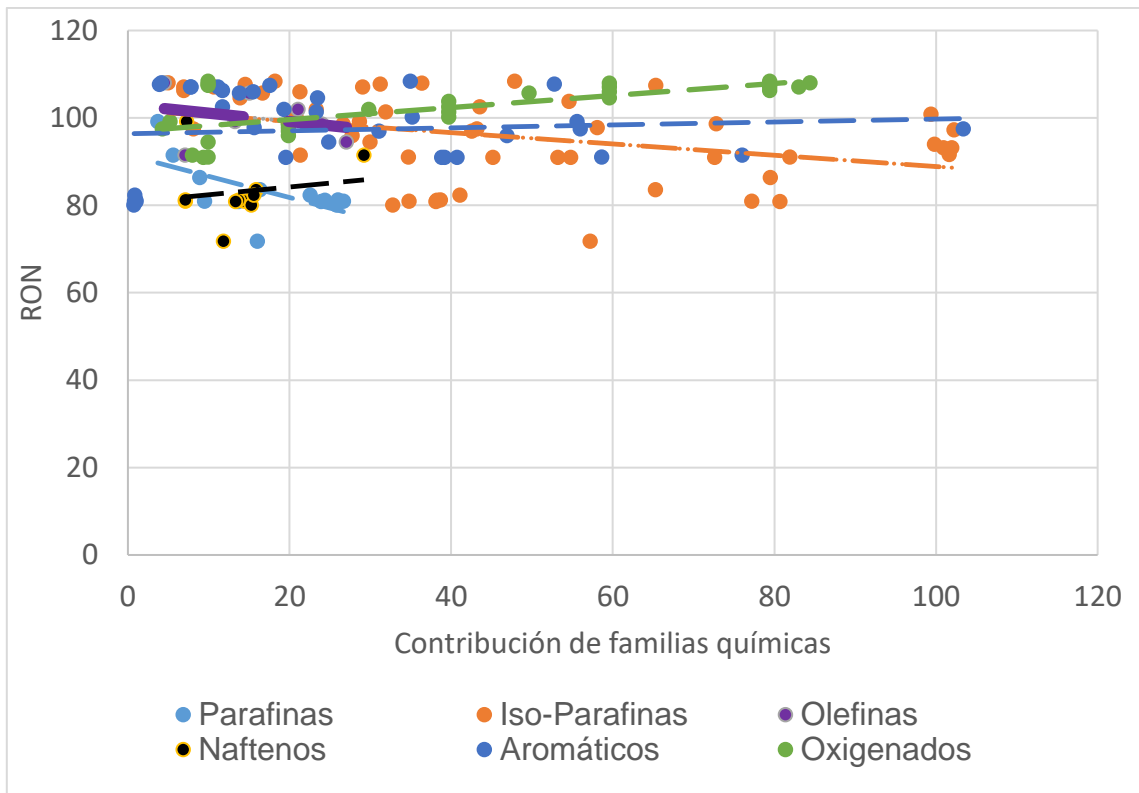


Figura 4.6-1 Diagrama de dispersión de las gasolinas publicadas, analizadas por su familia química.

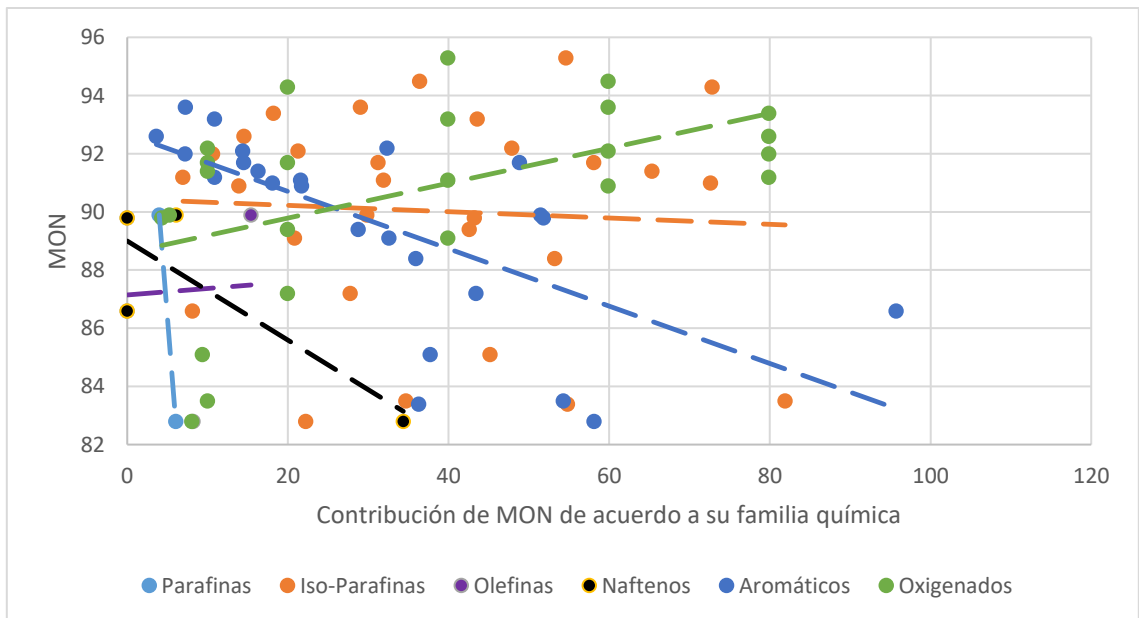


Tabla 4.6-2 Diagrama de dispersión de las gasolinas publicadas (MON), de acuerdo a su familia química.

En un primer análisis realizado con los diagramas de dispersión se observa que, en el caso de las parafinas, tienen una tendencia a disminuir su RON y MON al aumentar su contribución en la mezcla de gasolina. Esta misma tendencia se observa en las iso-parafinas. Para las olefinas, el RON disminuye al aumentar su contribución en las gasolinas de referencia, que aumenta para el MON. Caso contrario muestran los naftenos a comparación de las olefinas. Los aromáticos aparentan no tener una tendencia en el RON ya que mantienen casi el mismo valor al aumentar su concentración, mientras que para el caso del MON disminuye al aumentar su contribución en la mezcla. Para el caso de oxigenados, se observa que tanto el RON como el MON aumentan al aumentar la concentración en los combustibles.

Este análisis sólo nos ayuda a tener una idea del comportamiento de las familias químicas en las gasolinas y no cuantifica el grado de contribución que tiene cada una en la mezcla combustible, por lo que se ha desarrollado una regresión lineal múltiple para cuantificar las contribuciones de cada familia en el RON, MON, y las tendencias que existen entre los compuestos químicos (a nivel PIONA y oxigenados) a partir de los modelos propuestos para RON (1) y MON (2), de los cuales se desconoce el valor de los coeficientes de las ecuaciones propuestas.

Para la estimación de las tendencias que se mencionaron en el anterior párrafo y el cálculo de los de los coeficientes propuestos (coeficientes de regresión lineal múltiple) en las ecuaciones 1 y 2, se utilizó el método Stepwise implementándolo en el software R Studio®. Buscando evaluar los coeficientes y cuáles de ellos se mantenían para cumplir con criterios estadísticos: El valor de F (distribución F) para decidir si la hipótesis es aceptada o rechazada, el criterio utilizado es el AIC (Akaike Information Criterion) y la mayor correlación que indica, indirectamente cuanto se disminuyen los errores. El método Stepwise es el método de ajuste entre varios modelos de regresión en el cual la elección de variables predictivas se realiza de manera automática. Entonces es el encargado de elegir entre un conjunto de modelos cuál es el mejor caso que cumpla con criterios de selección de variables explicativas. el código utilizado se muestra a continuación:

```

Datos<-
read.csv("C:/Users/Daniel/Desktop/Resultados_de_R/R.L.M/Regresion_Lineal.csv", header = T)
attach(Datos)
Datos #Adjuntamiento de datos en forma de tabla
names(Datos)

RLM.Vacio<-lm(formula = R.O.N~1,Datos)
summary(RLM.Vacio)
#Regresión con todas las variables explicativas

RLM.Completo<-lm(formula = R.O.N~.,Datos)
summary(RLM.Completo)
##Regresión forward
RLM.Forward<-step(RLM.Vacio, scope = list(lower=RLM.Vacio, upper=RLM.Completo), dirrection="forward")
summary(RLM.Forward)
##Regresión backward
RLM.Backward<-step(RLM.Completo, scope = list(lower=RLM.Vacio, upper=RLM.Completo), dirrection="backward")
summary(RLM.Backward)
##Regresión stepwise
RLM.Stepwise<-step(RLM.Vacio, scope = list(lower=RLM.Vacio, upper=RLM.Completo),
dirrection="both")
summary(RLM.Stepwise)
plot(RLM.Stepwise)
residuos_1<-residuals(RLM.Stepwise)
hist(residuos_1)
#Diagrama de varias variables
pairs(~., Datos)
#Análisis de correlación
library(psych)
pairs.panels(varias[c(1,2,3,4,5,6,7)])
##Motor
#Regresión sin variables explicativas
#----->Cambiar dirección
Datos.M<-
read.csv("C:/Users/Daniel/Desktop/Resultados_de_R/R.L.M/R_L_M_MON.csv", header = T)
attach(Datos.M)
Datos.M #Adjuntamiento de datos en forma de tabla
names(Datos.M)
RLM.Vacio.M<-lm(formula = M.O.N~1,Datos.M)
summary(RLM.Vacio.M)
#Regresión con todas las variables explicativas
RLM.Completo.M<-lm(formula = M.O.N~.,Datos.M)
summary(RLM.Completo.M)
##Regresión forward
RLM.Forward.M<-step(RLM.Vacio.M, scope = list(lower=RLM.Vacio.M, upper=RLM.Completo.M),

```



```

dirrection="forward")
summary(RLM.Forward.M)
##Regresión backward
RLM.Backward.M<-
step(RLM.Completo.M,
      scope
      =
list(lower=RLM.Vacio.M,
      upper=RLM.Completo.M),
      dirrection="both")
summary(RLM.Stepwise.M)
plot(RLM.Stepwise.M)
residuos_2<-residuals(RLM.Stepwise.M)

summary(RLM.Backward.M)
hist(residuos_2)
#Diagrama de varias variables
pairs(~., Datos.M)

##Regresión stepwise
RLM.Stepwise.M<-step(RLM.Vacio.M,
      scope
      =
list(lower=RLM.Vacio.M,
      upper=RLM.Completo.M),
      dirrection="both")
summary(RLM.Stepwise.M)
plot(RLM.Stepwise.M)
residuos_2<-residuals(RLM.Stepwise.M)

#Análisis de correlación
Library (psych)
pairs. Panels(varias[c(1,2,3,4,5,6)

```

Los resultados de aplicar el método de selección de variables por el método Stepwise en las gasolinas publicadas se muestra en la tabla 4.6-1 (RON) y tabla 4.6-2 (MON) con los valores de los coeficientes para el mejor modelo, estadístico F, correlación de Pearson, y los valores hipotéticos de RON y MON en el caso de que β sea igual a uno para todas las variables explicativas ocupadas en el modelo.

Tabla 4.6-1 Valores obtenidos por el método Stepwise calculados por el programa R Studio para RON

Modelo RON	Coefficiente	RON (Calculado) $\beta=1$	RON (calculado) $\beta=$ Modelo Stepwise	Error estándar	Estadístico F	Correlación Pearson
Intercepción	94.87	----	94.87	0.95	$<2 \times 10^{-16}$	----
Parafina	-0.65	5.63	-3.66	0.08	8.46×10^{-11}	-0.77
iso-parafina	----	48.08	----	----	----	----
Olefina	----	10.98	----	----	----	----
nafteno	----	3.61	----	----	----	----
aromático	----	22.12	----	----	----	----
oxigenado	0.17	12.54	2.17	----	2.37×10^{-9}	0.72
RON	----	102.98	93.38	Error estándar residual =4.414		

Tabla 4.6-2 Resultados de la aplicación del método Stepwise calculados por el programa RStudio para el MON.

Modelo MON	Coefficiente	MON(Calculado) $\beta=1$	MON (calculado) β =Modelo Stepwise	Error estándar	Estadístico F	Correlación Pearson
Intercepción	90.25		90.25	1.42	$< 2 \times 10^{-16}$	----
Parafina	----	6.34	----		----	----
iso-parafina	----	52.41	----		----	----
Olefina	----	9.44	----		----	----
nafteno	-0.13	3.51	-0.45	0.084	0.1458	-0.38
aromático	-0.05	19.80	-1.00	1.420	0.1071	-0.6
oxigenado	0.04	18.58	0.77	0.023	0.0844	0.58
MON	----	110.09	89.58	Error estándar residual= 2.747		

De acuerdo a los resultados del método Stepwise para RON, se encontró que las variables explicativas que cumplen con los criterios establecidos de selección corresponden a las parafinas y oxigenados, con un ajuste del modelo de 80% (R^2). Un valor de Durbin Watson de 1.61 (no presenta problemas de independencia en los residuos). Se observa que la distribución de los residuos (figura 4.6-3) corresponde a una distribución normal. En la figura (4.6-4) se presentan las correlaciones de Pearson entre las variables explicativas aceptadas, encontrándose que las Parafinas-Oxigenados tiene una correlación negativa (-0.39), RON-Oxigenados una correlación positiva (0.73) y RON-Parafinas una correlación negativa (-0.77); lo cual tiene sentido.

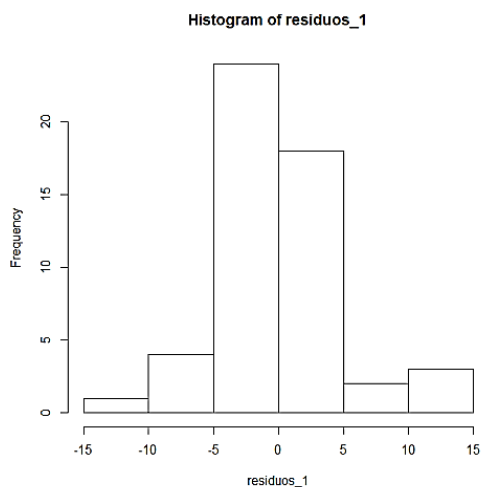


Figura 4.6-3 Distribución de los residuos para el RON.

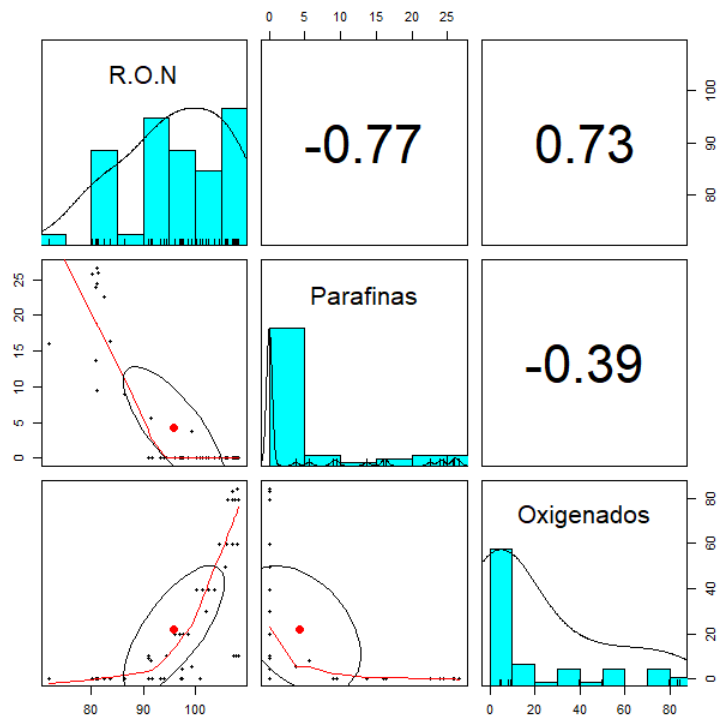


Figura 4.6-4 Correlaciones de Pearson entre las variables explicativas.

Para el MON se ha observado que las variables explicativas que cumplen con los criterios del Método Stepwise corresponden a los naftenos y oxigenados, aunque el valor estadístico difiere del criterio de 0.05; se tiene un valor de ajuste del 48% (R^2), un valor de Durbin Watson de 1.42 (presenta problemas de independencia entre los residuos), presenta problemas de distribución normal de los residuos (figura 4.6-5) ya que los residuos se distribuyen hacia la izquierda, por lo que los resultados deben ser interpretados con cautela. Mediante las correlaciones de Pearson se tiene que la correlación entre MON-Oxigenados, Naftenos-Aromáticos, corresponde a una correlación positiva, mientras que la relación entre las demás variables es negativa (figura 4.7-6).

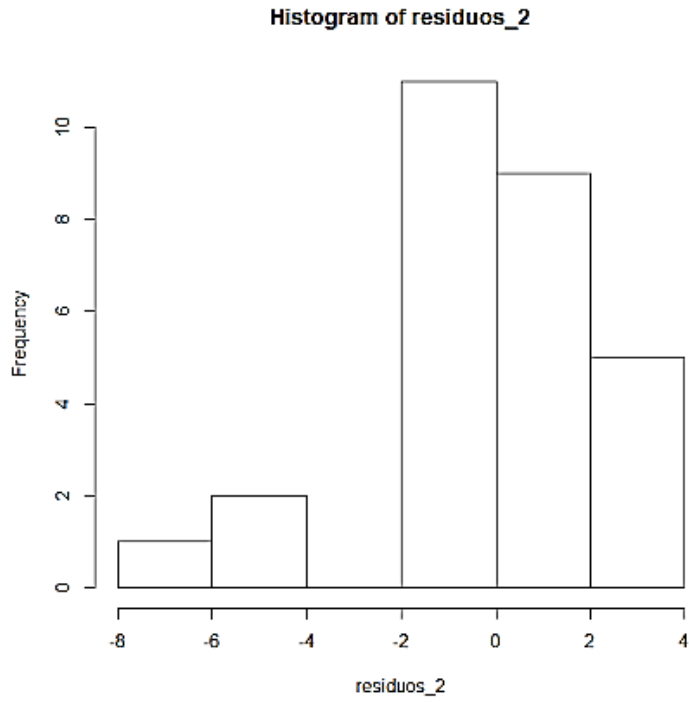


Figura 4.6-5 Distribución de los residuos para los errores estándar de MON.

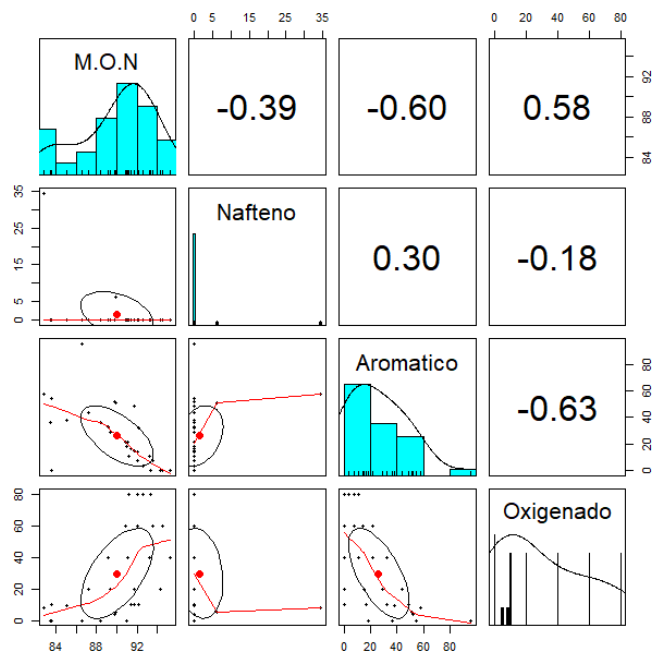


Figura 4.6-6 Correlaciones de Pearson entre las variables.

Al aplicar los resultados obtenidos a la ecuación propuesta para el RON (1) con los valores de los coeficientes de las variables explicativas encontradas por el método Stepwise se ha estimado un valor de RON de 93.38 ± 4.41 y aplicando la ecuación de MON (2) de igual forma mediante los resultados del método Stepwise, se ha estimado un valor de MON de 89.58 ± 2.75 obteniendo finalmente por la ecuación 3 un índice de octano estimado de 91.48, se encuentra muy por arriba a los establecidos comercialmente (87 octanos).

Se debe recordar que solo se encontró un 86% del total de los componentes en la gasolina.

5. CONCLUSIONES

Acorde con los resultados obtenidos al aplicar el método propuesto, el cual consta de la implementación de la SimDis, la determinación de los compuestos químicos y su volumen por GC-MS en las muestras de gasolina y diésel, el análisis por molécula de la publicación API Project 45 [21], el desarrollo del modelo de regresión lineal múltiple así como la aceptación de variables explicativas por el método Stepwise para la aplicación del modelo obtenido en la gasolina comercial para la estimación de su índice de octano, y la estimación del número de cetano mediante la curva de destilación y la densidad del diésel, se llega a las siguientes conclusiones:

- 1) El uso de una columna cromatográfica más moderna (105 metros) a comparación de la establecida por la norma ASTM D3710 (15 metros), permite una mejor separación de los compuestos, dado que se obtienen mayores tiempos de retención a similares temperaturas de ebullición.
- 2) De la caracterización de la gasolina comercial por GC-FID, GC-MS se concluye que el lumping de gasolina comercial tiene una composición principalmente de isoparafinas (55.83% en volumen). La mayoritaria de hidrocarburos, se presenta entre una composición de C₄ a C₈ átomos de carbono, lo que causa los efectos de menor presión de vapor, y viéndose reflejados en las temperaturas en la curva de destilación, como consecuencia de mayores interacciones (Van der Waals y London principalmente).
- 3) De la caracterización del diésel comercial por GC-FID, GC-MS se concluye que el carburante es de tipo mixta, componiéndose de compuestos aromáticos - iso-parafinicos - parafinicos principalmente (24.83, 19.35 y 19.18%). Se presenta la mayor concentración de hidrocarburos entre compuestos de 7 a 19 átomos de carbono, lo que causa la resistencia a la evaporación y se refleja en la curva de destilación.

- 4) Mediante la ecuación propuesta por la ASTM D976 (ec. 2.3-1), es posible predecir el índice de cetano del diésel como una función de su $T_{50\%}$ (328.38°C) y densidad (0.82 g/L) medidas experimentalmente, y las cuales dependen de su composición. Mediante los valores experimentales se estimó un CN de 50.12 mediante la ecuación propuesta por Ethyl corporation (ec. 2.3-2), lo cual concuerda con la literatura para el combustible diésel.
- 5) Mediante un análisis del ON de las moléculas en blendings publicados por el American Petroleum Institute (proyecto 45), se determinó que las moléculas: *n*-octano, *n*-nonano y *n*-decano, presentan efectos antagónicos en la mezcla del blending (20 % molécula pura con 80% de una mezcla 60:40 de iso-octano, *n*-heptano). Se recomienda evitar el uso de estas moléculas en las mezclas comerciales de gasolina.
- 6) Se obtuvieron los coeficientes de los modelos propuestos mediante la implementación de regresión lineal múltiple (validándolos estadísticamente mediante método Stepwise, prueba Durbin Watson, y normalidad de los residuos), obteniéndose los siguientes modelos de predicción de RON y MON para la gasolina comercial:

$$RON = 94.87 - 0.65 \sum_1^n \frac{RON_{pi20\%}}{RON_i} * y_i * RON_{pi20\%} + RON_{ox20\%} \sum_1^n \frac{RON_{ox20\%}}{RON_i} * y_i * RON_{ox20\%} \quad (1)$$

$$MON = 90.25 - 0.13 \sum_1^n \frac{MON_{n20\%}}{MON_{ni}} * y_i * MON_{ni20\%} - 0.05 \sum_1^n \frac{MON_{ai20\%}}{MON_i} * y_i * MON_{ai20\%} + 0.04 \sum_1^n \frac{MON_{ox20\%}}{MON_i} * y_i * MON_{ox20\%} \quad (2)$$

Al hacer uso del modelo obtenido, se estimó un RON de 93 ± 4.41 y un MON de 89.58 ± 2.75 , para finalmente tener un ON de 91.48 el cual difiere de lo reportado (87 octanos). Esto se debe a que las gasolinas de referencia ocupadas para el modelo representan una muestra (refiriéndonos estadísticamente) muy pequeña para el número de variables ocupadas, aun cumpliendo con los supuestos de la validación del modelo.

- 7) Se acepta la hipótesis propuesta, ya que mediante los análisis realizados de cada molécula y el modelo de regresión lineal para la estimación de los números de octano en el lumping de gasolina comercial ocupado se comprueba que existen interacciones entre las moléculas y los diferentes tipos de familia que constituyen la mezcla, es decir, se presentan efectos sinérgicos y antagónicos dependiendo de la composición de la mezcla carburante. Por lo que los ON son función de la composición de la mezcla carburante.

- 8) La curva de destilación del diésel y su densidad, dependen de la composición de la mezcla carburante. Mediante las mediciones realizadas de estas propiedades se estimó el CN (con un valor de 50). Por lo que el CN al igual que los ON, depende de la composición química de la mezcla carburante.

6. SECCIÓN TÉCNICA

Cromatografía de gases

Las técnicas cromatográficas y especialmente la cromatografía de gases son técnicas analíticas de separación ampliamente utilizadas en los sectores de la industria del petróleo para la composición de gases, detección y valoración de impurezas, análisis de cargas y productos, etc.

En la cromatografía de gases se utiliza un gas portador que es el que permite el acarreamiento de la muestra a través de la columna. La separación de los componentes se logra con la afinidad de las moléculas y la fase estacionaria; a una mayor afinidad o solubilidad de la muestra con la fase estacionaria las moléculas aumentarán su tiempo de recorrido en la columna, lo que se conoce como tiempo de retención o tiempo de elución. Los compuestos separados, emergerán de la columna en intervalos discretos los cuales pasarán a un sistema de detección. El resultado que se obtiene al realizar la cromatografía de gases es la obtención de un registro digital de los compuestos en una computadora (figura 6.1-1), en donde se plasman los componentes y la concentración en que estaban presentes a un determinado tiempo.

Efecto de la temperatura en el cromatograma

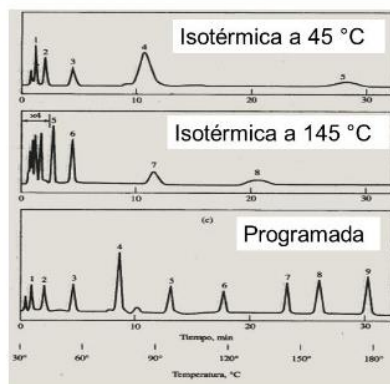


Figura 6.1-1 Cromatograma del efecto de la temperatura en la separación de picos.

Cuando se realiza cromatografía de gases únicamente con el gas portador utilizado como efluente, aparecerá dibujada una línea recta llamada *línea base* en el

cromatograma. El registro digital que se obtiene cuando se eluyen los compuestos de una muestra, corresponde a picos proporcional a su concentración (figura 6.1-1). Los tiempos de retención y áreas de picos son reproducibles a las mismas condiciones de operación, por lo que se puede utilizar para cuantificación e identificación de componentes [28].

La gran resolución de las columnas capilares (10^{12} a 10^{15} platos teóricos) permite la separación de todos los componentes principales de una gasolina de destilación directa siendo ocupadas más comúnmente las fases estacionarias a base de siliconas, que dan un orden de elución de los hidrocarburos próximos al orden creciente de sus puntos de ebullición.

Una limitante de la cromatografía de gases es que, a pesar de su gran poder de separación de componentes de una muestra, no es un método para la identificación de los componentes en las mezclas; por lo que, debe ser acoplada a un espectrómetro de masas u otra técnica de caracterización [16].

Los casos particulares de gasolina y diésel requieren condiciones y columnas especiales; porque ambos tipos de combustibles tienen un gran número de componentes.

Destilación Simulada (SimDis)

Existen métodos de prueba internacionales (ASTM). El ASTM D2887 (prueba estándar para la determinación del rango de ebullición de productos derivados del petróleo, usada para el diésel) y la ASTM D3710 (prueba estándar para la determinación del rango de ebullición de la gasolina y sus fracciones, para la gasolina) que utilizan la cromatografía de gases para obtener una separación adecuada de los componentes que constituyen las muestras. El tipo de columna es apolar; y, por lo tanto, la elución de los productos se realiza en el orden de los puntos de ebullición creciente de las sustancias en las muestras. Para obtener un tiempo

de prueba adecuado, la temperatura de la columna se incrementa a una velocidad controlada (temperatura programada o rampa de calentamiento). Existe una relación entre el compuesto y los tiempos de elución. De los cromatogramas obtenidos se puede obtener un símil de la curva de destilación. La correspondencia del tiempo de retención y las temperaturas de ebullición se establecen a través del análisis de una mezcla estándar de hidrocarburos, generalmente con n-parafinas, cuyos puntos de ebullición son conocidos (figura 6.2-1). Esta correspondencia proporciona la distribución de los puntos de ebullición de la mezcla. Se describe los métodos de prueba ASTM D2887 y ASTM D3710 a continuación.

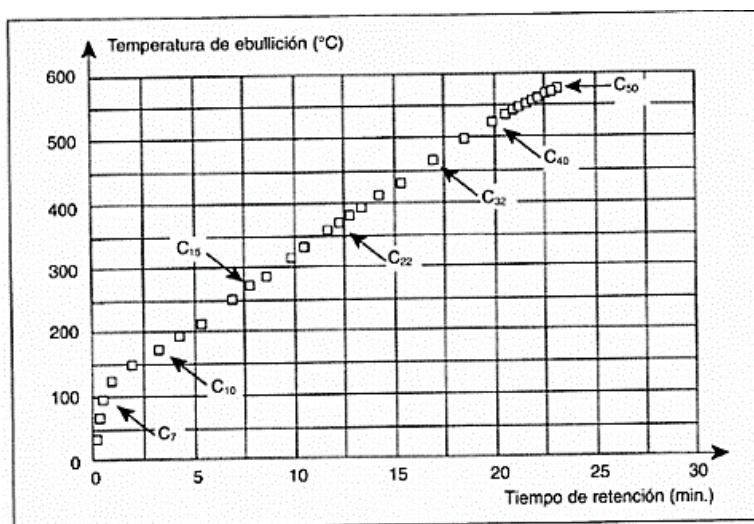


Figura 6.2-1 Cromatograma de una muestra de calibración por destilación simulada, donde el estándar corresponde a n-parafinas.

ASTM D2887-15®: Método estándar para la distribución de temperaturas de ebullición de fracciones de petróleo por cromatografía de gases.

La ASTM D2887 [29] es un método de prueba para la determinación de los rangos de temperatura de ebullición y los volúmenes recuperados de una muestra de petróleo y productos derivados de este a una temperatura final de ebullición de 538°C (temperatura a la cual se ha registrado el 99.5% del volumen en el cromatograma obtenido) o menores mediante el uso de cromatografía de gases con

columnas empacadas o capilares. Después de las validaciones necesarias, se considera que esta norma es equivalente a la prueba ASTM D2892 (Verdaderos puntos de ebullición de una columna de destilación con 15 platos teóricos).

Descripción de la norma:

El método consiste en la inyección de la muestra (0.2 a 2 μL de una muestra diluida por CS_2 en proporción 1:100) en la columna cromatográfica a condiciones establecidas por la norma (tabla 6.2.1-1) para la obtención de un cromatograma el cual expresa los tiempos de retención de los componentes separados en función de la señal del detector (pAm).

6.2.1-1 Condiciones de operación ASTM D2887			
<i>Característica</i>	<i>Columnas capilares</i>		
Longitud de columna (m)	7.5	5	10
Diámetro de columna (mm)	0.53	0.53	0.53
Fase estacionaria	DB-1	HP-1	HP-1
Gas acarreador	Nitrógeno	Helio	Helio
Flujo de gas acarreador mL/min	30	12	12
temperatura inicial de columna ($^{\circ}\text{C}$)	40	35	35
Temperatura final de columna ($^{\circ}\text{C}$)	340	350	350
Rampa de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	10	10	20
Detector	FID	FID	FID
Tamaño de muestra (μL)	0.5	1	0.1-0.2

Del cromatograma se obtienen datos como

Área (área de corte en la norma). Área obtenida de la integración de la señal

- área corregida (correcta área de corte). La corrección con la línea base.

- área acumulada (correcta área acumulada): Se define como la suma acumulada de las áreas correctas de corte desde el inicio del análisis hasta el tiempo de interés.

En la gasolina cuando se multiplica por su factor de respuesta se tiene la fracción del componente en % volumen.

-Punto inicial de ebullición (IBP): Temperatura (correspondiente al tiempo de retención) a la cual el área correcta acumulada es igual al 0.5% del total del área correcta de la muestra.

-Punto final de ebullición (FBP): Temperatura (correspondiente al tiempo de retención) a la cual el área correcta acumulada es igual al 99.5% del total del área correcta de la muestra.

-Rapidez de corte: intervalo de tiempo usado para integrar la respuesta del detector durante el análisis. Las unidades son expresadas en Hertz (valor área/segundo).

A partir de estos datos, es posible generar graficas que expresen las temperaturas en función del tiempo de retención de los componentes involucrados en la muestra analizada.

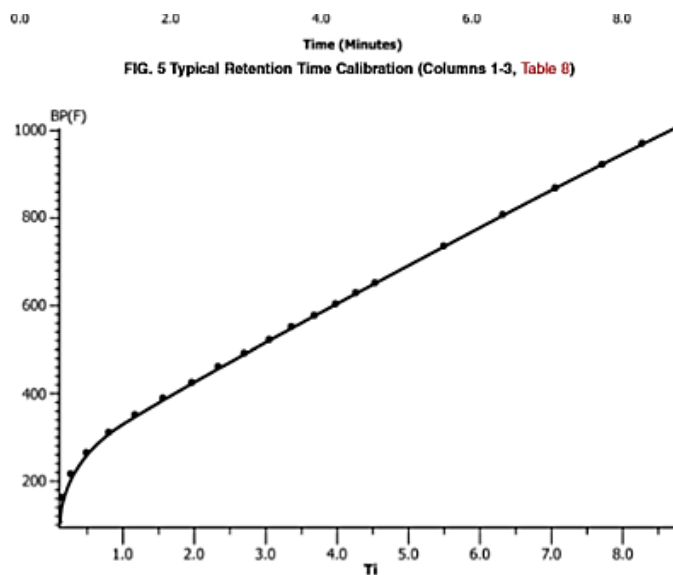


Figura 6.2.1-1 Muestra de calibración obtenida por la ASTM D2887

La norma también señala que una forma de obtener resultados equivalentes de temperatura de ebullición con respecto a los volúmenes de recuperación de la norma ASTM D86 (Verdaderos puntos de ebullición) a partir de la norma ASTM D2887-15 es mediante el uso de mezcla de calibración estándar con alcanos. (figura

6.2.1-1), De aquí se puede obtener la correlación tiempo de retención vs. Temperatura. La correlación mostrada en los anexos de la norma ASTM D2887, es:

$$t_n = a_0 + a_1T_{n-1} + a_2T_n + a_3T_{n+1} \quad 6.2.1 - 1$$

Donde

t_n =Temperatura del método de prueba ASTM D86 correlacionado a partir de la ASTM D2887

a_i =Corresponde al coeficiente de la tabla X4.1 de la ASTM D2887

T_n =Temperatura correspondiente a la ASTM D2887

Tabla 6.2.1-2 Coeficientes de correlación correspondientes a la ecuación 6.1.2-1

t_n °C	a_0	a_1	a_2	a_3	T_{n-1}	T_n	T_{n+1}
IBP	25.351	0.32216	0.71187	-0.04221	T_{IBP}	T_5	T_{10}
5%	18.822	0.06602	0.15803	0.77898	T_{IBP}	T_5	T_{10}
10%	15.173	0.20149	0.30606	0.48227	T_5	T_{10}	T_{20}
20%	13.141	0.22677	0.29042	0.46023	T_{10}	T_{20}	T_{30}
30%	5.7766	0.37218	0.30313	0.31118	T_{20}	T_{30}	T_{50}
50%	6.3753	0.07763	0.68984	0.18302	T_{30}	T_{50}	T_{70}
70%	-2.8437	0.16366	0.42102	0.38252	T_{50}	T_{70}	T_{80}
80%	-0.21536	0.25614	0.40925	0.27995	T_{70}	T_{80}	T_{90}
90%	0.09966	0.24335	0.32051	0.37357	T_{80}	T_{90}	T_{95}
95%	0.8988	-0.0979	1.03816	-0.00894	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}
FBP	19.444	-0.38161	1.08571	0.17729	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}

ASTM D3710-95®: Método estándar para la distribución de temperaturas de ebullición de gasolina y fracciones de gasolina por cromatografía de gases.

La norma ASTM D3710-95 [30] es el método de prueba utilizado para determinar las temperaturas de ebullición de los componentes de gasolina en condiciones específicas (tabla 6.2.2-1) usando cromatografía de gases de columnas empacadas o capilares. Dicho método de prueba es aplicable a fracciones de petróleo con puntos finales de ebullición de 206°C o temperaturas menores.

6.2.2-1 Condiciones de operación ASTM D3710					
Característica	Columnas capilares				
Longitud de columna (m)	0.5	1.5	0.9	1.2	1.5
Gas acarreador	Helio	Helio	Helio	Helio	Helio
Flujo de gas acarreador mL/min	50	30	60	29	30
temperatura inicial de columna (°C)	-30	40	-20	0	0
Temperatura final de columna (°C)	250	250	200	250	250
Rampa de calentamiento (°C/min)	10.6	16	10	15	16
Detector	*TC	*TC	*TC	*TC	*TC

*TC: Detector de conductividad térmica.

Al igual que la ASTM D2887-15, el método de prueba consiste en la inyección de un volumen de 0.2 a 2 µL de muestra (proporción 1:100 con CS₂) en la columna cromatografía para la obtención de un cromatograma que representa los tiempos de retención de cada componente separado en función de la señal del detector en pAm.

A diferencia de la Norma ASTM D2887-15 el volumen obtenido es definido como la suma acumulada del área correcta multiplicada por el factor de respuesta de cada componente. El factor de respuesta para los componentes mayores al nC₇ se define por la siguiente ecuación:

$$F_i = \frac{V_i A_{ci}}{V_o A_{co}} \quad 6.2.2 - 1$$

Donde:

F_i =Factor de respuesta de componente i

V_i =Porcentaje de volumen de la muestra de calibración del componente i

A_{co} =Área correcta del nC_7

A_{ci} =Área correcta del componente i

Para componente menor a nC_7 se usa el concepto de respuesta molar relativa, la cual se define mediante la siguiente ecuación:

$$RMR_i = \frac{A_{ci} m_0}{A_{co} m_i} \quad 6.2.2 - 2$$

Donde:

RMR_i =Respuesta molar relativa del componente

m_i =porcentaje en mol del componente en la muestra de calibración

m_0 =porcentaje mol del nC_7 en la muestra de calibración

A_{co} =Área correcta del nC_7

A_{ci} =Área correcta del componente i

A partir de esta ecuación, la norma ASTM D3710-95 desarrolla otro modelo que toma en consideración los compuestos partiendo de nC_4 , se muestra a continuación:

$$F_i = \frac{MW_i x RMR_o x Den_o}{MW_o RMR_i Den_i} \quad 6.2.2 - 3$$

Donde:

MW_i =Peso molecular del componente

MW_o =Peso molecular del nC_7

RMR_i =respuesta molar relativa del componente

RMR_o =Respuesta molar relativa del nC_7

Den_i = Densidad relativa del componente

Den_0 = Densidad relativa del nC_7

La respuesta molar relativa en la muestra de calibración (considerando solamente las parafinas) como función del peso molecular, tiene un comportamiento lineal del tipo $RMR = a \cdot MW + b$, en la siguiente grafica se muestra dicha relación:

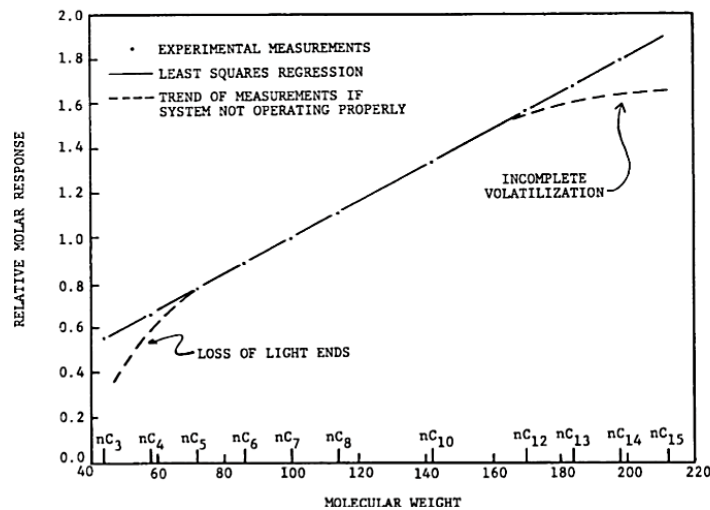


Figura 6.2.2-1 Respuesta molar relativa en función del peso molecular de n-parafinas.

Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas (MS) es un método de análisis utilizado para la medida de la masa de iones y su abundancia en fase gaseosa de una muestra [31]. Consta de 4 etapas: que son una combinación de técnicas utilizadas. Los pasos son:

- ionización de la molécula, la molécula pasa por una fuente de electrones
- fragmentación de las moléculas en átomos o fragmentos de molécula.
- separación según su masa
- detección del por el peso molecular del átomo o fragmento de molécula.

Así, las partes básicas del que consta un espectrógrafo de masas, corresponde a la Fuente de ionización, el analizador y el transductor/detector.

- Fuente de ionización

En esta zona la muestra se introduce (la muestra puede ser líquida, sólida o gaseosa, siempre que se evapore a los líquidos y se sublime a los sólidos) la cual es ionizada por dos placas cargadas. Se aceleran los iones mediante un potencial de pocos kilovoltios, y se focalizan utilizando campos eléctricos o rendijas.

-Analizadores de masa

Desde la fuente de ionización, Los iones de la fragmentación de la molécula y acelerados pasan al analizador. Existen numerosos tipos posibles que separan los iones de distintas masas. Se busca que los diferentes tipos de iones lleguen al transductor a diferentes tiempos.

-Transductor/detector

La pequeña corriente de iones es amplificada posteriormente con un transductor, normalmente un multiplicador de. La señal de salida de la corriente iónica frente al tiempo es impresa como la corriente iónica frente a la masa, dando un espectro similar a los mostrados en la figura 6.3-1.

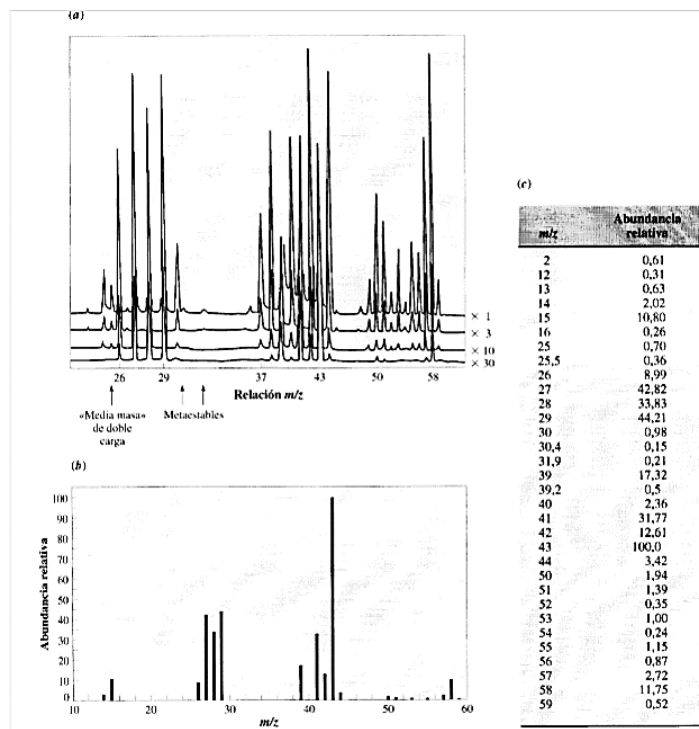


Figura 6.3-1 Espectro de masa en diferentes representaciones

-Espectros de masa y relación masa /carga.

Los espectros mostrados (ilustración 6.3-1) muestran las masas de las moléculas ionizadas (o átomos) y cada fragmento producido, así como la abundancia de cada uno de ellos. En la espectroscopia de masas la abundancia relativa se determina a partir de la altura y las áreas relativas de los picos.

En un espectro de masas, las masas son medidas a partir de la posición del pico en el eje horizontal. Hay que tener en cuenta que la magnitud del eje no es la masa. En espectroscopia de masas se trabaja solo con especies cargadas: iones en estado gaseoso. Por lo que siempre se determina es la relación entre la masa y la carga eléctrica del fragmento.

Regresión Lineal Múltiple

La regresión lineal múltiple es una herramienta estadística que estudia la relación entre una variable de interés Y (variable respuesta o dependiente) y un conjunto de variables explicativas o regresoras X_1, X_2, \dots, X_p .

En el modelo de regresión lineal múltiple se supone que la función de regresión que relaciona la variable dependiente con las variables independientes es lineal, es decir: $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_p X_p + \varepsilon$

En la regresión lineal múltiple la ecuación de regresión define un hiperplano en un espacio tridimensional. Con una variable dependiente y dos independientes son necesario tres ejes para poder representar el correspondiente diagrama de dispersión. Y si en lugar de dos variables independientes se ocuparan tres se tendría un espacio de cuatro dimensiones para construir el diagrama de dispersión. Lo que resulta poco intuitivo, siendo más fácil y práctico partir del modelo de regresión lineal:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad 6.4 - 1$$

De acuerdo con el modelo, la variable dependiente (Y) se interpreta como una combinación lineal del conjunto de K variables independientes (X_k), cada una de las cuales va acompañada de un coeficiente (β_k) que indica el peso relativo de esa variable en la ecuación, la β_0 y un componente aleatorio (los residuos, ε) que recoge todo lo que las variables independientes no son capaces de explicar.

La ecuación de regresión mínimo-cuadrática se construye estimando los valores de los coeficientes beta del modelo de regresión. Estas estimaciones se obtienen intentando hacer que las diferencias al cuadrado entre los valores observados (\hat{Y}) sean mínimas [32].

$$\hat{Y} = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + \dots + B_k x_k \quad 6.4 - 2$$

Coefficientes con regresión estandarizados

Los coeficientes beta son directamente comparables entre sí. Indican la cantidad de cambio, que se producirá en la variable dependiente por cada cambio de unidad en la correspondiente variable independiente (manteniendo constante el resto de las variables independientes). Estos coeficientes proporcionan una pista muy útil sobre la importancia relativa de cada variable independiente en la ecuación de regresión. En general, una variable tiene más peso (importancia) en la ecuación de regresión cuanto mayor (en valor absoluto) es su coeficiente de regresión estandarizado.

Pruebas de significación

Las pruebas t y sus niveles críticos tienen como función contrastar la hipótesis nula de que un coeficiente de regresión vale cero en la población. Niveles críticos muy pequeños (generalmente menores que 0.05) significa que debemos rechazar esa hipótesis nula. Un coeficiente de cero, indica ausencia de relación lineal, de modo que los coeficientes significativamente distintos de cero informan que variables son relevantes en la ecuación de regresión.

Supuestos del modelo de regresión lineal

Se refieren a una serie de condiciones que deben darse para garantizar la validez del modelo, las condiciones se dan a continuación:

- 1) Linealidad: La ecuación de regresión adopta una forma particular. En concreto, la variable dependiente es la suma de un conjunto de elementos: el origen de la recta, una combinación de variables independiente o predictores y los residuos. El incumplimiento del supuesto de linealidad suele denominarse error de especificación.
- 2) Independencia: Los residuos son independientes entre sí, es decir, los residuos constituyen una variable aleatoria.

- 3) Homocedasticidad: Para cada valor de la variable independiente (o combinación de valores de variables independientes), la varianza de los residuos es constante.
- 4) Normalidad: Para cada valor de variable independiente (o combinación de valores de las variables independientes), los residuos se distribuyen normalmente con media cero.
- 5) No colinealidad: No existe relación lineal exacta entre ninguna de las variables independientes. El incumplimiento de este supuesto da origen a colinealidad o multicolinealidad.

Análisis de los residuos

Los residuos se definen como la diferencia entre los valores observados y pronosticados ($Y_i - \hat{Y}_i$). Nos informan del grado de exactitud de los pronósticos, cuanto más pequeño es el error típico de los residuos (desviación de la distancia que existe entre los valores de la variable dependiente (Y_i) y los pronósticos efectuados con la recta de regresión (\hat{Y}_i), representa una medida de la variabilidad de la variable dependiente que no es explicada por la recta de regresión, cuanto mejor es el ajuste, más pequeño es el valor de error típico.

Independencia

Una forma de determinar la independencia entre los residuos es mediante el estadístico de Durbin-Watson, el cual proporciona información sobre el grado de independencia que existe entre estos.

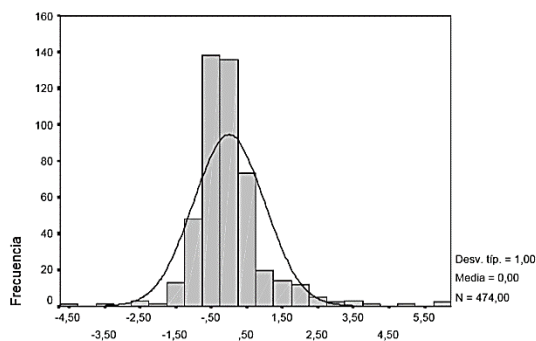
El estadístico DW oscila entre 0 y 4, y toma el valor 2 cuando los residuos son independientes. Los valores menores que 2 indican autocorrelación positiva y los

mayores que 2 una autocorrelación negativa. Es posible asumir independencia entre los residuos cuando el estadístico toma valores entre 1.5 y 2.5.

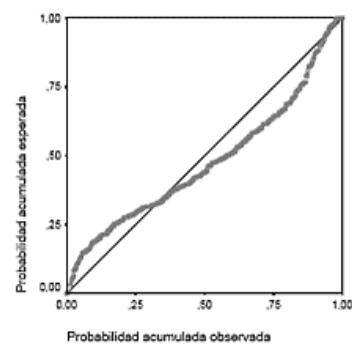
Normalidad

Una forma de ver el cumplimiento de la normalidad es mediante la generación de un histograma de los residuos tipificados con una curva normal (6.4.4.2-1). Dicha curva se construye tomando una media de cero, una desviación típica de 1, es decir la misma media la misma desviación típica que los residuos tipificados.

Otra forma de interpretar la linealidad es mediante un gráfico de normalidad (6.4.4.2-2) en el cual, en el eje de las abscisas está representada la probabilidad acumulada teórica que corresponde al gráfico de probabilidad normal. El eje de las abscisas está representado la probabilidad acumulada teórica que corresponde a cada puntuación típica en una curva normal con media cero y desviación típica 1. Cuando los residuos se distribuyen normalmente, la nube de puntos se encuentra alineada sobre la diagonal.



Gráfica 6.4.4.2-1 Histograma de los residuos tipificados en una curva

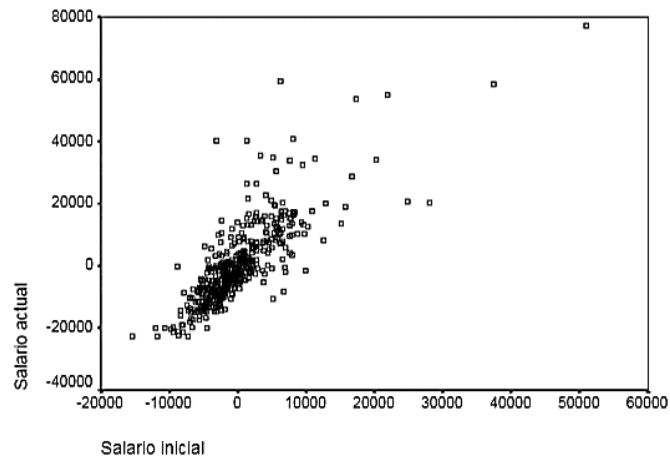


Gráfica 6.4.4.2-2 Gráfica de probabilidad normal

Linealidad

Los diagramas de regresión parcial permiten formar una idea rápida sobre la forma que adopta una relación. En el contexto de análisis de regresión, permite examinar la relación existente entre la variable dependiente de cada una de las variables

independientes por separado, tras eliminar de ellas el efecto del resto de las variables independientes incluidas en el análisis. La utilidad de estos diagramas está en que, puesto que se controla el efecto del resto de las variables, muestran la relación neta entre las variables representadas. Además, las rectas que mejor se ajustan a la nube de puntos de estos diagramas son las definidas por los correspondientes coeficientes de regresión (Figura 6.4.4.3-1).



Gráfica 6.4.4.3-1 Diagrama de regresión parcial.

Así pues, los diagramas de regresión parcial permiten formarse una rápida idea sobre el tamaño y el signo de los coeficientes de regresión parcial (los coeficientes de la ecuación de regresión).

Puntos de influencia

Todos los casos contribuyen a la obtención de ecuación de regresión, pero no todos lo hacen con la misma fuerza. Los puntos de influencia son casos que afectan de forma importante el valor de la ecuación de regresión.

Una forma de medir estos puntos de influencia es mediante la distancia de Cook el cual mide el cambio que se produce en las estimaciones de los coeficientes de regresión al ir eliminando cada caso de la ecuación de regresión. Una distancia de Cook grande indica que ese caso tiene un peso considerable en la estimación de

los coeficientes de regresión, en general, un caso con una distancia de Cook superior a 1 debe ser revisado.

Análisis de regresión por pasos (regresión Stepwise)

El analista decide que variables independientes desea incluir en la ecuación de regresión, por ello, existen trabajos previos que orientan al analista en la elección de variables relevantes. Este tipo de situaciones pueden afrontarse utilizando procedimientos diseñados para seleccionar, entre una gran cantidad de variables, solo un conjunto reducido de las mismas.

Criterio de selección de variables

Existen diferentes criterios estadísticos para seleccionar variables, algunos de estos criterios son:

Criterios de significación: De acuerdo con este criterio, solo se incorporan al modelo de regresión aquellas variables que contribuyen de forma significativa al ajuste del modelo. La contribución individual de una variable al ajuste del modelo se establece contrastando, a partir del coeficiente de correlación parcial, la hipótesis de independencia entre esa variable y la variable independiente, para decidir si se mantiene o rechaza esa hipótesis de independencia, se deben de ocupar criterios de significación, por ejemplo, la probabilidad F.

-Probabilidad F: una variable pasa a formar parte del modelo de regresión si el nivel crítico asociado a su coeficiente de correlación parcial al contrastar su hipótesis de independencia es menor a 0.05 y queda fuera del modelo si ese nivel crítico es mayor que 0.1.

- Valor de F: Una variable pasa a formar parte del modelo si el valor estadístico de F utilizado para contrastar la hipótesis de independencia es mayor que 3.84, y queda fuera del modelo si el estadístico de F es menor que 2.71.

Métodos de selección de variables

Existen varios métodos para seleccionar las variables independientes que debe incluir un modelo de regresión, pero los que mayor aceptación han recibido son los métodos de selección por pasos (Stepwise). Con estos métodos, se selecciona en primer lugar la mejor variable (de acuerdo con algún criterio estadístico), y a continuación la mejor del restante; y así sucesivamente hasta que ya no queden variables que cumplan con los criterios de selección.

-Método hacia adelante: Las variables se incorporan al modelo de regresión una a una. En el primer paso se selecciona la variable que, además de superar los criterios de selección, más alto correlaciona (positiva o negativamente) con la dependiente. En los siguientes pasos se utiliza como criterio de selección el coeficiente de correlación parcial (el cual es equivalente a seleccionar la variable con menor probabilidad de F o mayor valor F).

-Método hacia atrás: Comienza incluyendo en el modelo, toda la variable independiente luego procede a eliminarlas una a una. La primera variable eliminada es aquella que, además de no cumplir los criterios, pose el valor de regresión más bajo en valor absoluto. En cada paso sucesivo se van eliminando las variables con coeficientes de regresión no significativos. La eliminación de variables termina, cuando no quedan variables en el modelo que cumplan los criterios de salida.

-Pasos sucesivos (método Stepwise): Este método es una especie de mezcla de los métodos hacia adelante y hacia atrás. Comienza, al igual que el método hacia adelante, seleccionando, como primer paso, la variable independiente que, además de superar los criterios de selección, más alto correlaciona con la variable

dependiente. A continuación, selecciona la variable independiente que posee el coeficiente de correlación parcial más alto (en valor absoluto) cada vez que se incorpora una nueva variable al modelo, las variables previamente seleccionadas son, al igual que en el método hacia atrás, evaluadas nuevamente para determinar si el modelo sigue cumpliendo o no los criterios. Si alguna variable, no cumple con los criterios de selección, es eliminada del modelo. El proceso se detiene cuando no quedan variables que superen los criterios de selección y las variables seleccionadas no cumplan los criterios.

ANEXOS

Anexo 1A: Gasolinas de referencia (RON)

Gasolina	R.O.N (Publicado)	Parafina	Iso-Parafina	Olefina	Nafteno	Aromático	Oxigenado	Referencia
HG-TPRF	91	0.0	54.8	0.0	0.0	39.2	0.0	[33]
HG-TPRFE	91	0.0	45.2	0.0	0.0	40.7	9.3	[33]
HG-KAUST	91.5	5.6	21.3	7.1	29.2	76.0	8.0	[33]
CG-TPRF	97.5	0.0	8.1	0.0	0.0	103.4	0.0	[33]
CG-TPRFE	97.5	0.0	43.2	0.0	0.0	56.0	4.3	[33]
CG-KAUST	99.2	3.7	28.6	13.3	7.3	55.6	5.2	[33]
PRF91	91	0.0	72.6	0.0	0.0	19.5	0.0	[34]
TRF91-15	91	0.0	53.2	0.0	0.0	38.8	0.0	[34]
TRF91-30	91.1	0.0	34.7	0.0	0.0	58.6	0.0	[34]
PRF91-45	91.1	0.0	81.9	0.0	0.0	0.0	9.9	[34]
PRF91-E10	98.7	0.0	72.8	0.0	0.0	0.0	19.9	[34]
PRF91-E20	103.8	0.0	54.6	0.0	0.0	0.0	39.7	[34]
PRF91-E40	108	0.0	36.4	0.0	0.0	0.0	59.6	[34]
PRF91-E60	108.4	0.0	18.2	0.0	0.0	0.0	79.4	[34]
PRF91-E80	108.4	0.0	47.9	0.0	0.0	34.9	9.9	[34]
TPRF91-30-E10	97	0.0	42.6	0.0	0.0	31.1	19.9	[34]
TPRF91-30-E20	101.4	0.0	31.9	0.0	0.0	23.3	39.7	[34]
TPRF91-30-E40	106	0.0	21.3	0.0	0.0	15.5	59.6	[34]
TPRF91-30-E60	107.1	0.0	10.6	0.0	0.0	7.8	79.4	[34]
TPRF91-30-E80	107.5	0.0	65.3	0.0	0.0	17.6	9.9	[34]
TPRF91-15-E10	97.8	0.0	58.1	0.0	0.0	15.6	19.9	[34]
TPRF91-15-E20	102.6	0.0	43.6	0.0	0.0	11.7	39.7	[34]
TPRF91-15-E40	107.1	0.0	29.0	0.0	0.0	7.8	59.6	[34]
TPRF91-15-E60	107.7	0.0	14.5	0.0	0.0	3.9	79.4	[34]
TPRF91-15-E80	107.8	0.0	31.2	0.0	0.0	52.8	9.9	[34]
TPRF91-45-E10	96	0.0	27.8	0.0	0.0	46.9	19.9	[34]
TPRF91-45-E20	100.2	0.0	20.8	0.0	0.0	35.2	39.7	[34]
TPRF91-45-E40	104.6	0.0	13.9	0.0	0.0	23.5	59.6	[34]
TPRF91-45-E60	106.3	0.0	6.9	0.0	0.0	11.7	79.4	[34]
TPRF91-45-E80	107.1	0.0	6.9	0.0	0.0	11.2	83.0	[34]
Silva fuel-E10	94.5	0.0	30.0	27.1	0.0	24.8	9.9	[35]
Silva fuel-E20	98.6	0.0	26.6	24.0	0.0	22.1	19.9	[35]
Silva fuel-E30	102	0.0	23.3	21.0	0.0	19.3	29.8	[35]
Silva fuel-E50	105.7	0.0	16.7	15.0	0.0	13.8	49.7	[35]
Silva fuel-E85	108.1	0.0	5.0	4.5	0.0	4.1	84.4	[35]
Isomerización	83.6	16.4	65.3	0.0	15.9	0.0	0.0	[35]
Isomerización	71.8	16.0	57.2	0.0	11.8	0.0	0.0	[36]
Isomerización	81	9.5	77.2	0.0	7.1	0.0	0.0	[36]
Isomerización	80.97	26.7	34.8	0.0	14.4	0.8	0.0	[36]
Isomerización	80.1	25.8	32.8	0.0	15.3	0.8	0.0	[37]
Isomerización	81.27	26.0	38.7	0.0	7.1	1.0	0.0	[37]
Isomerización	82.34	22.6	41.1	0.0	15.6	0.8	0.0	[37]
Isomerización	81.17	24.4	38.3	0.0	13.7	0.9	0.0	[37]
Isomerización	80.89	23.9	38.1	0.0	13.3	1.0	0.0	[37]
Isomerización	86.4	8.9	79.5	0.0	0.0	0.0	0.0	[37]
Isomerización	80.9	13.7	80.7	0.0	0.0	0.0	0.0	[38]
Isomerización	93.2	0.0	100.9	0.0	0.0	0.0	0.0	[38]
Isomerización	91.7	0.0	101.6	0.0	0.0	0.0	0.0	[38]
Isomerización	94	0.0	99.8	0.0	0.0	0.0	0.0	[38]
Isomerización	93.2	0.0	102.0	0.0	0.0	0.0	0.0	[38]
Alquilacion	97.3	0.0	102.2	0.0	0.0	0.0	0.0	[38]
Alquilacion	100.9	0.0	99.4	0.0	0.0	0.0	0.0	[38]

ANEXO 1B: Gasolinas de referencia (MON)

Gasolina	M.O.N (Publicado)	Parafina	Iso-Pararina	Olefina	Nafteno	Aromatico	Oxigenados	Referencia
HG-TPRF	83.4	0.0	54.8	0.0	0.0	36.3	0.0	[33]
HG-TPRFE	85.1	0.0	45.2	0.0	0.0	37.7	9.4	[33]
HG-KAUST	82.8	6.0	22.2	8.2	34.4	58.1	8.0	[33]
CG-TPRF	86.6	0.0	8.1	0.0	0.0	95.7	0.0	[33]
CG-TPRFE	89.8	0.0	43.2	0.0	0.0	51.8	4.3	[33]
CG-KAUST	89.9	4.0	29.8	15.4	6.1	51.5	5.3	[33]
PRF91	91	0.0	72.6	0.0	0.0	18.1	0.0	[34]
TRF91-15	88.4	0.0	53.2	0.0	0.0	35.9	0.0	[34]
TRF91-30	83.5	0.0	34.7	0.0	0.0	54.3	0.0	[34]
PRF91-45	83.5	0.0	81.9	0.0	0.0	0.0	10.0	[34]
PRF91-E10	94.3	0.0	72.8	0.0	0.0	0.0	20.0	[34]
PRF91-E20	95.3	0.0	54.6	0.0	0.0	0.0	39.9	[34]
PRF91-E40	94.5	0.0	36.4	0.0	0.0	0.0	59.9	[34]
PRF91-E60	93.4	0.0	18.2	0.0	0.0	0.0	79.8	[34]
PRF91-E80	92.2	0.0	47.9	0.0	0.0	32.3	10.0	[34]
TPRF91-30-E10	89.4	0.0	42.6	0.0	0.0	28.8	20.0	[34]
TPRF91-30-E20	91.1	0.0	31.9	0.0	0.0	21.6	39.9	[34]
TPRF91-30-E40	92.1	0.0	21.3	0.0	0.0	14.4	59.9	[34]
TPRF91-30-E60	92	0.0	10.6	0.0	0.0	7.2	79.8	[34]
TPRF91-30-E80	91.4	0.0	65.3	0.0	0.0	16.3	10.0	[34]
TPRF91-15-E10	91.7	0.0	58.1	0.0	0.0	14.5	20.0	[34]
TPRF91-15-E20	93.2	0.0	43.6	0.0	0.0	10.9	39.9	[34]
TPRF91-15-E40	93.6	0.0	29.0	0.0	0.0	7.2	59.9	[34]
TPRF91-15-E60	92.6	0.0	14.5	0.0	0.0	3.6	79.8	[34]
TPRF91-15-E80	91.7	0.0	31.2	0.0	0.0	48.8	10.0	[34]
TPRF91-45-E10	87.2	0.0	27.8	0.0	0.0	43.4	20.0	[34]
TPRF91-45-E20	89.1	0.0	20.8	0.0	0.0	32.6	39.9	[34]
TPRF91-45-E40	90.9	0.0	13.9	0.0	0.0	21.7	59.9	[34]
TPRF91-45-E60	91.2	0.0	6.9	0.0	0.0	10.9	79.8	[34]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Instituto Nacional de Estadística y Geografía [base de datos en línea]. México: Encuesta Intercensal 2015; 2015. Fecha de acceso 25 de septiembre de 2019. URL disponible en: <https://www.inegi.org.mx/temas/estructura/>

[2] Instituto Nacional de Estadística y Geografía [base de datos en línea]. México: Estadística de vehículos de motor registrado. Fecha de acceso 25 de septiembre de 2019. URL disponible en: <https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/>

[3] gob.mx [Internet]. México: Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático; citado el 15 de mayo del 2019. Disponible en: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>

[4] Anaid Velasco y Gisselle García. Calidad de los combustibles en México. Impactos locales en la salud y medio ambiente. CEMDA [Internet]. 2010 [citado el 20 de mayo del 2019]. Páginas consultadas: 1-12. Disponible en: <http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/histologia/normas-vancouver-buma-2013-guia-breve.pdf>

[5] Paule Calderon Luis Fred. Impacto ambiental de la variación del octaneaje de la gasolina en un motor a inyección electrónica con convertidos catalítico. [Tesis de Maestría]. Ecuador: Universidad Técnica del Norte; 2015.

[6] dof.gob [Internet]: México, Diario Oficial de la Federación; citado el 20 de marzo del 2018. Disponible en: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016

[7] dof.gob [Internet]: México, Diario Oficial de la Federación; citado el 20 de marzo del 2018. Disponible en: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/DO2298.pdf>

[8] PEMEX [Internet]. México: PEMEX; citado el 10 de enero del 2019. Disponible en: <http://www.pemex.com/Paginas/default.aspx>

- [9] David Mora Atiès y Rolando Marbot Ramada. Determinación de las fracciones del petróleo crudo con empleo de la destilación simulada por cromatografía gaseosa como método alternativo. CENIC. 2010; 41(2): 106-112.
- [10] Charles L. Wilkins Hyphenated Espectroscópico Detectors for Gas Chromatography. ACS. 1981; 53(1): 349-353.
- [11] Marcia Patricia Ferreira. Determinación de número de octano por cromatografía gaseosa. [Tesis de maestría]. España. Universidad de Aveiro, Departamento de Química; 2008.
- [12] N. Nikolaou, C.E. Papadopoulos, I.A. Gaglias, K.G. Pitarakis. A new n-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data. FUEL. 2003; 83(2004): 517-523.
- [13] Prasenjeet Ghosh, Karlton J. Hickey, Stephen B. Jaffe. Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model. ACS. 2006; 45: 337-345.
- [14] Karim Lidia Poma Flores. Evaluación de la calidad del diésel 2 basado en sus propiedades cetánicas. [Tesis de licenciatura]. Perú. Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de ingeniería de petróleo; 2004.
- [15] Richard S. Kraus. Proceso de refino del petróleo. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo [en línea]. [fecha de acceso: 2 de junio de 2019]; número 78, URL disponible en: <https://www.insst.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/78.pdf>
- [16] Jean Claude Roussel y Raymond Boul et Fraccionamiento y análisis elemental de los crudos petrolíferos y sus cortes. En: J. P. Wauquier. Ramon Serrano Ortiz. Juana I. de Castilla. El refino del petróleo. Paris. Díaz de Santos; 2010. p. 17-28; 39-41; 176-233

[17] Wilbert Casani, Josue Godoy Damián Vitale. Aumento de potencia en un motor de combustión interna. [en línea]. [fecha de acceso: 2 de junio de 2019], URL disponible en:

https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:oqTW2ml9mR0J:https://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/M0639/descargar.php%3Fsecc%3D0%26id%3DM0639%26id_inc%3D2904+&cd=2&hl=es&ct=clnk&gl=mx

[18] Castillo Hernández P., Mendoza Domínguez A. y Caballero Mata P. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diésel mexicanos reformulados con Etanol. IIT. 2012; 13(3): 293-306.

[19] Caracterización de un motor de combustión interna con dos tipos de combustible. IMT Secretaría de comunicaciones y transporte [en línea].2014. [fecha de acceso 2 de junio de 2019]. URL disponible en: <https://www.imt.mx/archivos/Publicaciones/PublicacionTecnica/pt417.pdf>

[20] Adrián Álvarez Sánchez. Análisis experimental de combustión y mejora de un motor CFR para la medición del número de octano. [Tesis de licenciatura]. Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid.

[21] Knocking characteristics of pure hydrocarbon. Special Technical Publication No. 225; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, 1958.

[22] Patrick Szymkoics. Analytical and experimental investigation of multi-component surrogate diesel fuels. [Tesis Doctoral]. España: Universidad Politécnica de Valencia; 2017.

[23] Adrián Álvarez Sánchez. Análisis experimental de combustión y mejora de un motor CFR para la medición del número de octano. [Tesis de licenciatura]. Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid.

[24] Jairo Marcelo Reiban y Carlos Alberto Ramírez Velásquez, Análisis del balance energético e implementación de un banco didáctico con visualización de datos en

tiempo real en un motor Toyota 2B diésel para el laboratorio de ingeniería automotriz. [Tesis de licenciatura]. Ecuador: Universidad Politécnica de Salesiana sede Cuenca; 2014

[25] PEMEX [Internet]. México: PEMEX; citado el 10 de enero del 2019. Disponible en: <http://www.pemex.com/Paginas/default.aspx>

[26] Luis Leobardo Díaz Gutiérrez. Evaluación de gasolina E10 en automotores. 2008; Páginas consultadas: 1-56.

[27] Cheng Guan, et al. Cetane number prediction for hydrocarbons from molecular structural descriptors based on active subspace methodology. FUEL. 249(2019): 1-7.

[28] Harold M. McNair. Cromatografía de Gases. Washington, D.C: Eva V. Chesneau; 1981. Páginas consultadas: 1-60.

[29] Norma ASTM D2887-15, 2015, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by gas Chromatography, ASTM international, West Conshohocken PA, 2015; URL: www.astm.org.

[30] Norma ASTM D3710-95, Noviembre 1999, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by gas Chromatography, ASTM international, West Conshohocken PA; URL: www.astm.org

[31] Kenneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson. Análisis instrumental. Madrid: Pearson Educación; 2001, páginas consultadas: 522-530

[32] Citado del 28 de julio del 2019. Disponible en: <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/GuiaSPSS/18reglin.pdf>.

[33] Changyoul Lee, et al. Autoignition characteristics of oxygenated gasolines. Combustion and Flame. 2017; 186 (2017): 114-128.

- [34] Mingyuan Tao, et al. Manifestation of octane rating, fuel sensitivity, and composition effects for gasoline surrogates under advanced compression ignition conditions. *Combustion and Flame*. 192 (2008): 238-249.
- [35] Tien Mun Foong, et al. The octane numbers of ethanol blended it gasoline and its surrogates. *ELSEVIER*. 115 (2014): 727-739.
- [36] A. da Silva Jr, et al. The research octane numbers of ethanol-containing gasoline surrogates. *FUEL*. 243 (2019): 306-313.
- [37] Nikita V. Chekantsev, et al. Mathematical modeling of light naphta (C5, C6) isomerization process. *ELSEVIER*. 238 (2014): 120-128.
- [38] Viacheslav A. Chuzlov, et al. Simulation of light naphta isomerization process. *ELSEVIER*. 15 (2015): 282-287.