

**DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL
ALC SOBRE LA ESTABILIDAD POTENCIAL Y LA ESTABILIDAD TÉRMICA
DEL DIESEL**

INGRID BIBIANA RAMÍREZ SILVA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Postgrado en Ingeniería Química
Bucaramanga, Colombia
2009**

**DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL
ALC SOBRE LA ESTABILIDAD POTENCIAL Y LA ESTABILIDAD TÉRMICA
DEL DIESEL**

INGRID BIBIANA RAMÍREZ SILVA

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar el título de
Magíster en Ingeniería Química

Codirector

Ramiro Martínez Rey, PhD.

Profesor titular Universidad Industrial de Santander, UIS

Codirector

Carlos Alberto Baldrich Ferrer, MSc.

Instituto Colombiano del Petróleo, ICP

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Postgrado en Ingeniería Química

Bucaramanga, Colombia

2009

*A Dios por el valioso don de la vida.
A mis padres y hermanos por los valores inculcados y las alegrías vividas.
A mi esposo Leonel y mi hijo Santiago por ser mi motor de vida.
A todos mis compañeros de maestría por su amistad, especialmente a Catalina y
Sandra.*

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	3
1.1 GENERALIDADES	3
1.2 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA SOBRE LA ESTABILIDAD	4
1.3 PROCESOS QUE PERMITEN MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL DIESEL	11
1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS QUE PERMITEN MEDIR LA ESTABILIDAD	13
1.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA MEDICIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA	14
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
2.1 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS	17
2.2 ETAPA 1: ALC SIN HDT	19
2.2.1 <i>Caracterización fisicoquímica de cada ALC</i>	19
2.2.2 <i>Fraccionamiento de cada ALC</i>	20
2.2.3 <i>Caracterización fisicoquímica y análisis de la composición química</i>	21
2.2.4 <i>Preparación de mezclas con DB en relación 90:10 % v/v</i>	21
2.2.5 <i>Análisis de la composición química y pruebas de estabilidad</i>	22
2.2.6 <i>Selección de la fracción de ALC</i>	22
2.2.7 <i>Preparación de mezclas con DB y fracción de ALC hasta un 20% v/v</i>	23
2.2.8 <i>Análisis de la composición química y pruebas de estabilidad</i>	24
2.2.9 <i>Ajuste de los datos a una correlación matemática</i>	24
2.2.10 <i>Validación</i>	24
2.3 ETAPA 2: ALC CON HDT	24
2.3.1 <i>Caracterización fisicoquímica de cada ALC</i>	26
2.3.2 <i>Fraccionamiento de cada ALC</i>	27
2.3.3 <i>Análisis de la composición química</i>	28
2.3.4 <i>Preparación de mezclas con DB en relación 90:10 % v/v</i>	28
2.3.5 <i>Análisis de la composición química y pruebas de estabilidad</i>	28
2.3.6 <i>Ajuste de los datos a la correlación matemática y validación</i>	29
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	30
3.1 MUESTRAS SELECCIONADAS:.....	30
3.2 ETAPA 1: ALC SIN HDT	32
3.2.1 <i>Caracterización fisicoquímica de cada ALC</i>	32
3.2.2 <i>Fraccionamiento de cada ALC</i>	33
3.2.3 <i>Caracterización fisicoquímica y análisis de la composición química</i>	34
3.2.4 <i>Resultados de mezclas entre corte de ALC y DB en relación 90:10 %v/v, análisis de la composición química y pruebas de estabilidad</i>	50
3.2.5 <i>Mezclas DB y corte reconstruido de ALC (PIE-315°C)</i>	55
3.2.6 <i>Ajuste de los datos a una correlación matemática</i>	57
3.3 ETAPA 2: ALC CON HDT	65
3.3.1 <i>Caracterización fisicoquímica de cada ALC</i>	65
3.3.2 <i>Caracterización fisicoquímica de cortes de ALC HDT y comparación con cortes de ALC sin HDT</i>	68
3.3.3 <i>Ajuste de los datos a una correlación matemática</i>	72
4. CONCLUSIONES	79

5. RECOMENDACIONES	81
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ejemplos de compuestos de nitrógeno heterocíclico básico y no básico	5
Figura 2. Ejemplos de compuestos de azufre	8
Figura 3. Estructuras químicas precursoras de inestabilidad según Pedley et al.....	10
Figura 4. Esquema para el desarrollo experimental de la Etapa 1.....	18
Figura 5. Esquema para el desarrollo experimental de la Etapa 2.....	19
Figura 6. Esquema general de la unidad 700 de HDT de planta piloto del ICP.....	27
Figura 7. Descripción gráfica de cada uno de los cortes obtenidos para cada ALC	34
Figura 8. Distribución de la concentración de azufre total por cortes de ALC..	35
Figura 9. Distribución de la concentración de nitrógeno básico por cortes de ALC.....	36
Figura 10. Distribución de la concentración de nitrógeno total por cortes de ALC..	36
Figura 11. Distribución de la concentración de compuestos insaturados por cortes de ALC..	37
Figura 12. Distribución de la concentración de saturados por corte de ALC..	38
Figura 13. Distribución de la concentración de aromáticos totales por corte de ALC.....	39
Figura 14. Distribución de la concentración de monoaromáticos totales por corte de ALC... ..	40
Figura 15. Distribución de la concentración de bencenos por corte de ALC.....	41
Figura 16. Distribución de la concentración de naftenobencenos por corte de ALC.....	41
Figura 17. Distribución de la concentración de dinaftenobencenos por corte de ALC.....	42
Figura 18. Distribución de la concentración de diaromáticos por corte de ALC..	43
Figura 19. Distribución de la concentración de naftalenos por corte de ALC.....	43
Figura 20. Distribución de la concentración de acenaftenos por corte de ALC.....	44
Figura 21. Distribución de la concentración de fluorenos por corte de ALC..	45
Figura 22. Distribución de la concentración de triaromáticos totales por corte de ALC..	46
Figura 23. Distribución de la concentración de fenantrenos por corte de ALC.....	46
Figura 24. Distribución de la concentración de tiofenos por corte de ALC.....	48
Figura 25. Distribución de la concentración de benzotiofenos por corte de ALC..	48
Figura 26. Distribución de la concentración de dibenzotiofenos por corte de ALC..	49
Figura 27. Resultados de estabilidad térmica de mezclas de DB y ALC (PIE-315°C)..	56
Figura 28. Resultados de azufre total de mezclas DB y ALC..	106
Figura 29. Gráfica de correlación entre los datos medidos de estabilidad térmica y datos calculados..	61
Figura 30. Distribución de residuales de las muestras de validación y calibración del modelo para la predicción de la estabilidad térmica.....	62
Figura 31. Distribución del contenido de saturados totales por cortes de ALC sin HDT y con HDT.....	68
Figura 32. Distribución del contenido de monoaromáticos por cortes de ALC sin HDT y con HDT.....	69
Figura 33. Distribución del contenido de diaromáticos por cortes de ALC sin HDT y con HDT.....	70
Figura 34. Distribución del contenido de triaromáticos por cortes de ALC sin HDT y con HDT.....	71
Figura 35. Distribución del contenido de compuestos tiofénicos por cortes de ALC sin HDT y con HDT..	72
Figura 36. Resultados de datos calculados y medidos de estabilidad térmica para muestras con HDT. Errores relativos al 5 y 10%.....	73
Figura 37. Gráfica de correlación entre los datos medidos de estabilidad térmica y datos calculados...	75

Figura 38. Distribución de residuales de las muestras de validación y calibración del modelo para la predicción de la estabilidad térmica..... 76

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Descripción de cada uno de los métodos-técnicas realizados	20
Tabla 2. Cortes obtenidos para el ALC.	21
Tabla 3. Descripción de las mezclas realizadas entre el DB y corte de ALC.....	22
Tabla 4. Descripción de la fracción (% peso) obtenida mediante la mezcla de los cortes de ALC.....	23
Tabla 5. Preparación de mezclas variando el porcentaje de ALC en el DB.	23
Tabla 6. Descripción de las mezclas realizadas entre el DB y corte de ALC.....	28
Tabla 7. Resultados caracterización fisicoquímica de las corrientes empleadas para formar el DB.....	30
Tabla 8. Resultados composición química y estabilidad térmica y potencial del DB	31
Tabla 9. Resultados caracterización fisicoquímica de cada ALC proveniente de las diferentes unidades de ruptura catalítica.....	32
Tabla 10. Resultados composición química por tipod e hidrocarburo de cada ALC proveniente de las diferentes unidades de ruptura catalítica.	33
Tabla 11. Mezclas entre corte de ALC y DB consideradas como estables.....	50
Tabla 12. Mezclas entre corte de ALC y DB consideradas como inestables.....	51
Tabla 13. Información estadítca de compuestos saturados.....	52
Tabla 14. Información estadítica de compuestos monoaromáticos	52
Tabla 15. Información estadítica de compuestos diaromáticos.....	53
Tabla 16. Información estadítica de compuestos triaromáticos	54
Tabla 17. Información estadística de compuestos tiofénicos	54
Tabla 18. Matriz de datos experimentales para calibración y validación del modelo de primer orden.....	59
Tabla 19. Matriz de datos experimentales para calibración y validación del modelo de primer orden.....	60
Tabla 20. Valores de los coeficientes de regresión del modelo.....	63
Tabla 21. Cuadro comparativo de la composición química del ALC sin HDT y con HDT.	66
Tabla 22. Cuadro comparativo de la composición química por familia de especies del ALC sin HDT y con HDT	67
Tabla 23. Cuadro comparativo de los resultados de estabilidad térmica de mezclas entre el DB y el ALC completo antes y después del HDT	67
Tabla 24. Matriz de datos expermientales para calibraciçon y validación del modelo de primer orden con las mezclas HDT.....	74
Tabla 25. Valores de los coeficientes de regresión del modelo matemático.....	77

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO (1)	88
ANEXO (2)	98
ANEXO (3)	100

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALC SOBRE LA ESTABILIDAD POTENCIAL Y LA ESTABILIDAD TÉRMICA DEL DIESEL*.

AUTOR: INGRID BIBIANA RAMÍREZ SILVA**

PALABRAS CLAVES: ALC, Estabilidad Térmica, Estabilidad potencial, Diesel.

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo se realizó un análisis de la composición química determinada por GC-MS de mezclas entre el diesel y el ALC con HDT y sin HDT, con el fin de determinar la influencia que ejercía la composición química del ALC sobre la estabilidad térmica y la estabilidad potencial del diesel. Los resultados mostraron que fue posible establecer una correlación matemática lineal multivariable que relacionara la concentración de especies químicas presentes como los saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, compuestos tiofénicos y compuestos nitrogenados con la estabilidad térmica. La correlación encontrada mostró que las especies azufradas, nitrogenadas y aromáticas como los diaromáticos y triaromáticos ejercen un efecto negativo sobre la variable estabilidad térmica. Con respecto a la estabilidad potencial no fue posible establecer una correlación matemática que lograra determinar la influencia de la composición química sobre esta variable.

Por otra parte, se logró establecer que el corte comprendido entre 315°C-PFE del ALC es la fracción que más impacta sobre la estabilidad térmica y potencial del diesel. Esto es debido a que dentro de este corte se encuentra la mayor concentración de compuestos azufrados, nitrogenados, diaromáticos y triaromáticos.

Adicionalmente, se demostró que el HDT del ALC a condiciones operacionales constantes ($P=90\text{bar}$, $T=330^\circ\text{C}$ y $\text{LSHV}=1.36^{\text{h}^{-1}}$) mejoraba la estabilidad térmica de las mezclas de diesel con 10%v/v de ALC.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química, Directores: Ramiro Martínez Rey (Universidad Industrial de Santander), Carlos Alberto Baldrich Ferrer (Instituto Colombiano del Petróleo)

SUMMARY

TITLE: DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE ALC ON THE POTENCIAL STABILITY AND THE THERMAL STABILITY OF THE DIESEL *

AUTHOR: INGRID BIBIANA RAMÍREZ SILVA**

KEYWORDS: ALC, Estabilidad Térmica, Estabilidad potencial, Diesel.

DESCRIPTION: In the present work there was realized an analysis of the chemical composition determined by GC-MS of mixtures between the diesel and the ALC by HDT and without HDT, in order to determine the influence that was exercising the chemical composition of the ALC on the thermal stability and the potencial stability of the diesel. The results showed that it was posible to establish a mathematical lineal correlation that was relating the concentration of the chemical present species as saturated, monoaromatic, diaromatics, triaromatics, thiopheno aromatics compounds and nitrogenous compounds with the termal stability. The correlation showed that the sulphuric species, nitrogenous and aromatics as the diaromatics and triaromatics exercise a negative effect on the thermal stability variable. With regard to the potencial stability it was posible to establish a mathematical correlation that was managing to determine the influence of the chemical composition on this variable.

On the other hand, it was achieved to establish that the fraction between 315°C-PFE of the ALC is the fraction that more strikes on the thermal and potencial stability of the diesel. This is due to the major concentration of compounds sulphurics, nitrogenous, diaromatics and triaromatics.

Additional, there was demonstrated that the HDT of the ALC to operational constant conditions (P=90bar, T=330°C y LSHV=1.36^{h⁻¹}) was improving the thermal stability of the mixtures of the diesel with 10%v/v of ALC.

* Research work

** Physicochemical Engineering Faculty. Graduated Engineering Chemistry School, Directed by: Ramiro Martínez Rey (Universidad Industrial de Santander), Carlos Alberto Baldrich Ferrer (Instituto Colombiano del Petróleo)

INTRODUCCIÓN

La demanda creciente de diesel automotriz y la falta de capacidad de ECOPETROL (ECP) para abastecer el consumo nacional hace necesaria la importación de cerca de 200.000 barriles mensuales de diesel a altos precios internacionales. Esto ha motivado a ECP a buscar nuevos esquemas de refinación que permitan incrementar la producción de diesel y a su vez cumplir con las especificaciones establecidas a nivel nacional.

Durante algunos años, con el fin de aumentar la producción de diesel automotriz se venía adicionando al diesel regular el Aceite Liviano de Ciclo (ALC), el cual es un producto proveniente de las unidades de fraccionamiento del proceso de ruptura catalítica. Sin embargo, su adición es controlada debido a que este producto al ser mezclado con otras corrientes como el diesel proveniente de la destilación primaria puede provocar problemas de “estabilidad” que se manifiestan en la formación de sedimentos y gomas ocasionando taponamiento en los filtros y sistemas de inyección de los vehículos. Además el ALC también conlleva a un aumento en las concentraciones de compuestos aromáticos, azufrados, nitrogenados y otras especies químicas que contribuyen a incrementar las emisiones de compuestos que causan contaminación atmosférica, además de impactar algunas propiedades fisicoquímicas que corresponden a especificaciones de calidad del producto.

En vista de estos problemas las refinerías se han visto obligadas a restringir el empleo del ALC sin un tratamiento previo en el diesel mezcla para evitar los problemas de estabilidad y el incremento en la emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

Desde la Segunda Guerra Mundial, se han realizado diversos estudios relacionados sobre las especies químicas que se encuentran involucradas en los problemas de inestabilidad del diesel; sin embargo hoy en día, las investigaciones realizadas por diversos autores no son concluyentes en cuanto al tipo de compuestos específicos que son responsables de la degradación de combustibles o del mecanismo implicado en éste proceso.

Para contribuir en la búsqueda de opciones para obtener mezclas estables de diesel con ALC que pueda utilizar la refinería de GCB en sus esquemas normales de producción de diesel y así mismo tratar de encontrar una explicación más clara sobre el problema de inestabilidad del diesel, se planteó el desarrollo del presente trabajo de investigación. En este trabajo se logró establecer la presencia de algunas especies químicas en el ALC, detectadas mediante la técnica instrumental de cromatografía de gases acoplada a un detector específico de masas y se logró determinar la influencia que ejercían cada una de ellas sobre la estabilidad final del diesel.

Para el desarrollo de estos objetivos se hizo uso de herramientas estadísticas que permitieran relacionar matemáticamente la composición del ALC con la estabilidad térmica y potencial del diesel mezcla. Las relaciones matemáticas encontradas permitieron conocer el efecto que ejerce la concentración de algunos compuestos químicos como saturados, aromáticos, azufrados y nitrogenados sobre la variable estabilidad.

1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En este capítulo se presenta una discusión del estado del arte relacionada con la estabilidad del combustible diesel. Inicialmente se describen algunos conceptos básicos sobre la estabilidad; posteriormente se expone el efecto que ejercen determinados compuestos químicos sobre la estabilidad del diesel y se describen procesos a nivel industrial que podrían mejorar la estabilidad. Finalmente, se explican algunas técnicas analíticas que permiten medir la estabilidad de este combustible y determinar la composición química.

1.1 GENERALIDADES

La estabilidad de combustibles ha sido estudiada aproximadamente desde la Segunda Guerra Mundial, cuando la demanda por gasolina y destilados medios sufrió un gran incremento; debido a los combates generados por los ejércitos quienes requerían de combustibles estables para mantener un funcionamiento eficiente en sus máquinas. El término “estabilidad” se define como la resistencia general que posee un combustible a cambiar en el tiempo. La degradación o inestabilidad es caracterizada por varios cambios físicos y químicos que ocurren en el combustible entre los cuales se encuentran desarrollo de color u obscurecimiento, formación de sedimentos y gomas, incremento en la viscosidad, cambios en las propiedades de combustión, entre otras. ^[1, 2]

Las principales consecuencias de la generación de sedimentos y gomas en el combustible se observan en los motores de los vehículos cuando consumen el producto inestable, debido a que estas manifestaciones de degradación conllevan a problemas de taponamiento en los filtros, sistemas de inyección y humos

excesivos, trayendo como consecuencia una disminución en su desempeño y una mayor contaminación ambiental. Adicionalmente, éstos depósitos formados por la inestabilidad sirven como agentes ligantes para el agua, tierra, óxido y otros productos que se encuentran dentro de los sistemas de distribución de combustible, formando un ambiente conveniente para el crecimiento de microorganismos, lo cual también conduce a problemas de corrosión en las máquinas. Todas estas situaciones conducen a pérdidas económicas a las empresas consumidoras, ya que éstas se ven forzadas a realizar cambios y mantenimiento constante en los sistemas de distribución de combustible de sus máquinas. ^[3]

En vista del impacto económico que ocasiona la degradación o deterioro de combustibles, algunos investigadores han conducido numerosos trabajos tendientes a determinar las posibles causas de la inestabilidad del diesel. Autores como Ritchie, ^[3] White et al., ^[4] Hogin y Clinkenbeard ^[5] y Taylor y Frankenfeld ^[6] coinciden en afirmar que estos problemas dependen de la composición química. No obstante, las diferencias en composición son una consecuencia de muchos factores tales como procesos de refinación a los que son sometidos los combustibles, fuentes de crudo, exposición y manipulación del combustible y mezclas con otras corrientes provenientes del procesamiento de fracciones más pesadas.

1.2 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA SOBRE LA ESTABILIDAD

Teniendo en cuenta la importancia de la composición química del combustible, diversos autores se han puesto en la tarea de evaluar la influencia de algunas especies químicas tales como compuestos nitrogenados, compuestos azufrados, compuestos oxigenados, entre otros, sobre la estabilidad del combustible diesel. La mayoría de estas investigaciones han sido realizadas incluyendo moléculas

modelo (especies químicas específicas) dentro de un combustible estable, el cual era luego sometido a pruebas de envejecimiento acelerado con el fin de observar su comportamiento en el tiempo.

A continuación se presentan algunas de las investigaciones relacionadas con la influencia de especies químicas sobre la estabilidad del diesel de acuerdo con las de mayor a menor volumen de información encontrada en la literatura.

Varios autores han realizado trabajos en los que se evalúa el efecto que ejercen algunos compuestos nitrogenados principalmente heterocíclicos básicos y no básicos sobre la estabilidad. Entre los compuestos básicos se encuentran la piridina, quinolina, acridina y benzoquinolinas alquiladas; mientras que en los no básicos se encuentran los pirroles, indoles y carbazoles. Algunas de estas estructuras químicas se observan en la **figura 1**.

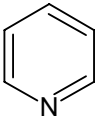
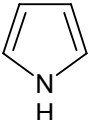
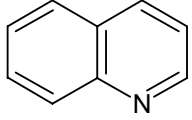
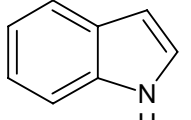
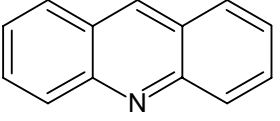
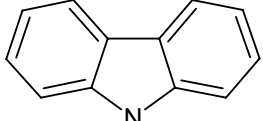
Compuestos de nitrógeno básicos	Compuestos de nitrógeno no básicos
 <p data-bbox="483 1384 579 1413"><i>Piridina</i></p>	 <p data-bbox="1018 1384 1114 1413"><i>Pirrol</i></p>
 <p data-bbox="475 1585 587 1615"><i>Quinolina</i></p>	 <p data-bbox="1018 1608 1114 1637"><i>Indol</i></p>
 <p data-bbox="483 1798 579 1827"><i>Acridina</i></p>	 <p data-bbox="1018 1843 1121 1872"><i>carbazol</i></p>

Figura 1. Ejemplos de compuestos de nitrógeno heterocíclico básico y no básico

Por ejemplo Worstell et al., ^[7] concluyó que los compuestos de nitrógeno heterocíclico incrementan la velocidad de formación de depósitos bajo condiciones aceleradas de envejecimiento y cuando estos son removidos la deposición no ocurre. Frankenfeld y Taylor, ^[8] concluyeron que los compuestos más reactivos son los nitrogenados heterocíclicos insaturados con múltiples grupos alquílicos, donde al menos uno se encuentra localizado sobre el átomo de carbono adyacente al nitrógeno. Thompson et al., ^[9] indicó que los pirroles causan la mayor cantidad de depósitos mientras que las piridinas son menos reactivas. Hiley y Malhora, ^[10] mostraron que los alquilindoles estaban involucrados en la formación de gomas más que los alquilpirroles. En general, las investigaciones muestran que los compuestos de nitrógeno básico forman menos sedimento que los compuestos no básicos. También que la posición de la cadena alquílica sobre el anillo heterocíclico juega un importante papel en la reactividad y los compuestos no básicos con grupos alquil en las posiciones 2 y 5 son especialmente reactivos.

Sin embargo las investigaciones realizadas por los autores anteriormente mencionados no son concluyentes en cuanto a los compuestos nitrogenados específicos que son responsables de la degradación de combustibles o del mecanismo implicado en éste proceso. Por tal motivo en el año 2008, Bausermann et al., ^[11] realizaron un estudio con el objetivo de evaluar si un grupo específico de compuestos nitrogenados era responsable de la inestabilidad del diesel y para ello obtuvieron tres extractos diferentes de compuestos nitrogenados de los combustibles (extracto de nitrógeno básico en cloruro de metileno (BNC), un extracto de nitrógeno no básico en cloruro de metileno (NBNC) y un extracto de nitrógeno no básico en metanol (NBNM); los mayores constituyentes de cada extracto fueron determinados por cromatografía de gases con un detector específico de masas y los combustibles fueron agrupados por valores de estabilidad para determinar si había algún compuesto de nitrógeno que pudiese causar la inestabilidad. De este estudio se concluyó que no existía un compuesto

de nitrógeno específico que fuera responsable de la inestabilidad de combustibles; por lo tanto estos resultados soportan la idea de que la inestabilidad puede estar relacionada con la mezcla entre compuestos de nitrógeno no básico y básico, o mezcla con otros compuestos químicos; ya que el petróleo es una mezcla de muchos compuestos los cuales pueden estar involucrados en reacciones de formación de sedimentos.

Otros compuestos que han mostrado que influyen en la inestabilidad son los compuestos que contienen azufre; autores como Hazlett et al., ^[12] y Sauer et al., ^[13] coinciden en indicar que el compuesto que más influye en las reacciones de inestabilidad es el tiofenol. Sin embargo Nixon, ^[14] también demostró que el tiofeno y sus derivados pueden estar involucrados en reacciones de inestabilidad. Por otra parte autores como Loeffler y Li, ^[15] consideran que el orden de decrecimiento de la reactividad es: tiofenoles, tetrahidrotiofenos, y tiofenos y estos compuestos podrían ir seguidos por polisulfuros y alquil-mercaptanos. Hazlett et al., ^[12] y Hayley y Pedley, ^[16] reportaron que los ácidos sulfónicos orgánicos que aportan las corrientes provenientes del proceso de ruptura catalítica, incrementan la formación de depósitos. Ofenhauer et al., ^[17] han reportado que los tioles aromáticos y los ácidos sulfónicos en combustibles que contienen corrientes del proceso de ruptura catalítica también contribuyen a la formación de sedimentos, y que los tioles alifáticos y diarilsulfuros no causan inestabilidad. En general las investigaciones relacionadas anteriormente muestran que los compuestos azufrados que se encuentran implicados en reacciones de inestabilidad son el tiofenol, el tiofeno, derivados del tiofeno y los ácidos sulfónicos. Las estructuras químicas de algunos de estos compuestos se presentan en la **figura 2**.

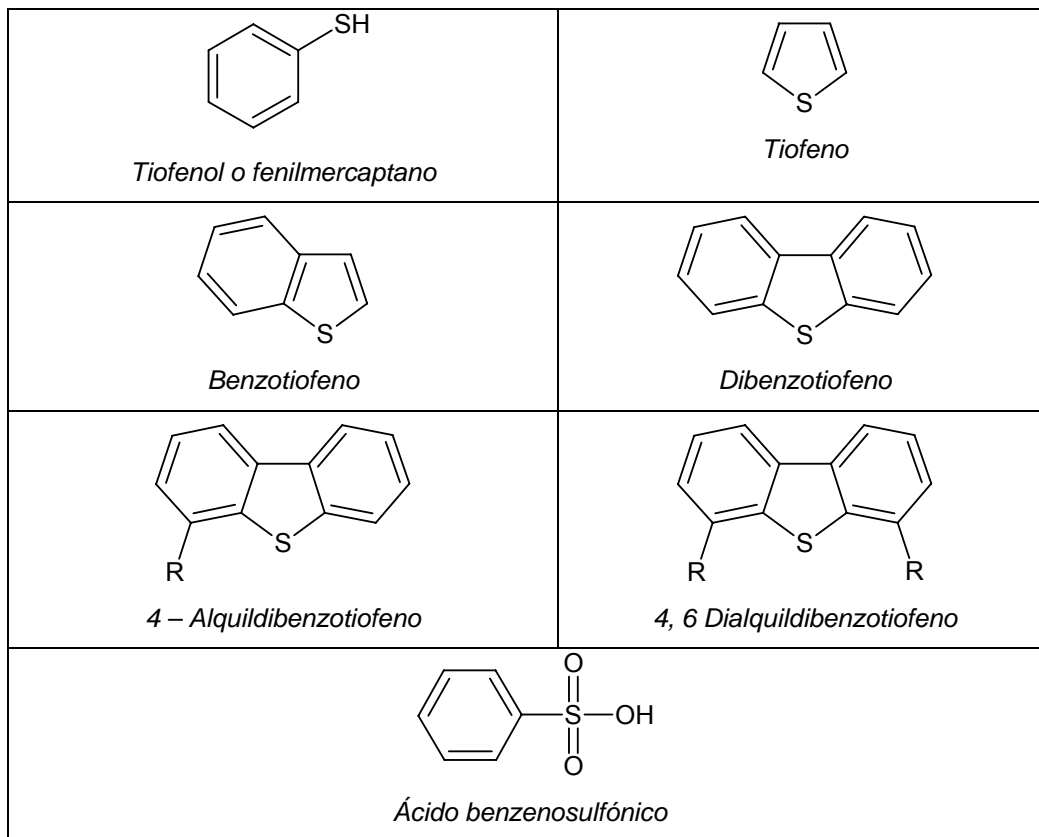


Figura 2. Ejemplos de compuestos de azufre

Con respecto a los compuestos de oxígeno varios autores: White et al., ^[18] y Cooney y Wetcher, ^[19] consideran que las especies que contienen oxígeno reaccionan fácilmente dentro del combustible para formar componentes de alto peso molecular; entre estos compuestos se destacan los fenoles. Taylor y Wallace, ^[20] encontraron que los peróxidos se encuentran involucrados en las reacciones de formación de sedimentos. También encontraron que algunos ácidos, ésteres y cetonas podrían ser moderadamente reactivos mientras que los éteres no tenían ningún efecto significativo sobre la formación de sedimentos. Por otra parte, Nixon, ^[14] también reportó que si los combustibles eran almacenados en ausencia de oxígeno el sedimento en el combustible no aumentaría.

Adicionalmente, se ha evidenciado en algunos estudios el efecto que ejercen los metales sobre la estabilidad de combustibles. La presencia de solo partes por billón de algunos metales como el cobre, podrían acelerar bruscamente la formación de gomas en el combustible ^[21, 22]. También se ha encontrado que los problemas de estabilidad son mayores cuando se tiene la presencia de componentes con mayor contenido de compuestos insaturados. Los compuestos insaturados generalmente se encuentran involucrados no solo en reacciones de oxidación, donde las olefinas reaccionan con el oxígeno para formar gomas sino también en reacciones con heteroátomos para formar sedimentos ^[23].

En el año 1986 y 1987 Pedley et al., ^[24, 25] realizaron diversos estudios basados en artículos anteriores en los que analizaban los sedimentos formados por el combustible al ser almacenado. Ellos encontraron que las estructuras precursoras de estos sedimentos consistían de indoles enlazados al anillo del fenaleno. Los productos de oxidación de los fenalenos, son las fenalenonas, las cuales fueron detectadas en un combustible inestable. Estos investigadores encontraron que la concentración de estas especies aumentaba durante el almacenamiento del combustible a temperatura ambiente. En estos trabajos se sugirió que algunos de los compuestos precursores de sedimentos podrían estar formados por la condensación de fenalenonas con indoles. En el año 1988, nuevamente Pedley et al., ^[26] confirmaron esta teoría usando moléculas modelo y comparando sus características con las de aquellos extractos de sedimento obtenidos de combustibles inestables, demostrando que era posible identificar a los fenalenos y fenalenonas como precursores de la inestabilidad del combustible diesel. Estas estructuras se muestran en la **figura 3**.

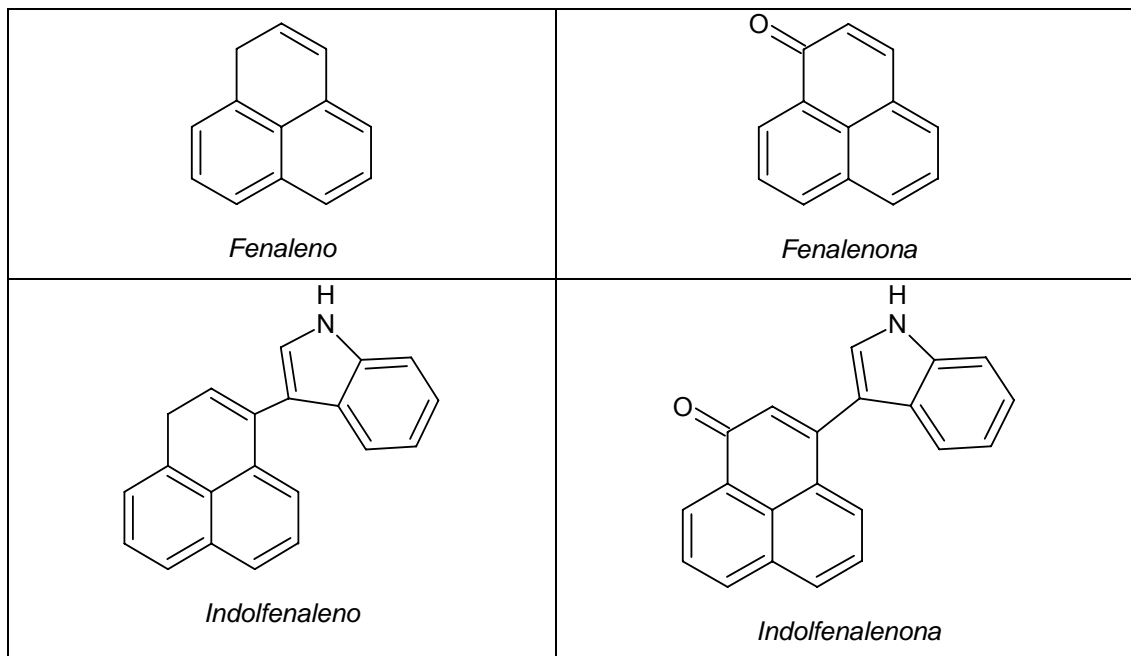


Figura 3. Estructuras químicas precursoras de inestabilidad según Pedley et al.

En conclusión se observa que el cuadro entero de especies químicas que podrían estar implicadas en las reacciones de inestabilidad es muy complejo; y más si tenemos en cuenta que el combustible diesel puede ser una mezcla de diversas corrientes provenientes de procesos de destilación directa y además de procesos de ruptura catalítica. Por ejemplo una de las corrientes proveniente de este proceso que podría ser adicionada al diesel automotriz es el Aceite Liviano de Ciclo (ALC). Esta corriente se caracteriza por poseer alto contenido de compuestos azufrados, nitrogenados, aromáticos y olefinas. Sin embargo su empleo como componente para la producción de diesel se controla porque se considera que es una de las corrientes que más impacta sobre la estabilidad y además porque incrementa la producción de gases contaminantes a la atmósfera. En el año 2002, Laredo et al.,^[27] llevaron a cabo un estudio sobre el cambio de la composición del ALC a lo largo de su curva de destilación y encontraron que a medida que se incrementaba el punto de ebullición aumentaba el contenido de compuestos saturados, poliaromáticos y polares, pero dentro de este estudio no

evaluaron como influyen estos cambios en composición sobre la estabilidad del diesel.

Una de las inquietudes que nos llevan a realizar este trabajo de investigación es conocer como impacta la composición del ALC a lo largo de su curva de destilación sobre la estabilidad del diesel, ya que teniendo como base el estudio realizado por los investigadores anteriormente mencionados encontramos posible que no todo el rango del ALC influya de la misma manera sobre la formación de sedimentos.

1.3 PROCESOS QUE PERMITEN MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL DIESEL

En la literatura también se reporta que existen algunos procesos que podrían mejorar la estabilidad del diesel, entre los cuales se destacan el hidrotratamiento catalítico (HDT), el tratamiento ácido, caústico y con arcillas y el empleo de aditivos estabilizantes [28, 29, 30]. Estos procesos pueden remover algunos precursores que podrían causar la degradación del combustible o modificar la composición química; eliminando los efectos ocasionados por algunas especies implicadas en las reacciones de formación de sedimentos.

El HDT consiste en la interacción del combustible a altas temperaturas con hidrógeno (H_2) en presencia de un catalizador. Este proceso permite la remoción de heteroátomos como S, N, O; de ciertas moléculas evitando que bajo la combustión se produzcan compuestos contaminantes como SO_x y NO_x . Mediante este proceso las olefinas presentes adicionan una molécula de H sobre el doble enlace carbono-carbono, saturando este enlace, los hidrocarburos que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre reemplazan estos compuestos por hidrógeno, eliminando agua, amoníaco y sulfuro de hidrógeno respectivamente. [31]

Se podría esperar que tal proceso produjera un combustible con un bajo contenido de olefinas, bajo contenido de compuestos azufrados, nitrogenados y oxigenados por lo tanto buena estabilidad. Sin embargo, su efectividad depende de las condiciones de severidad que sean usadas en el proceso de HDT. Ritchie, ^[3] realizó una investigación en la que llevó a cabo un HDT a corrientes provenientes del proceso de ruptura catalítica y encontró que eran estables hasta después de seis años de almacenamiento.

Otro esquema que podría ser usado en lugar del HDT es el tratamiento caústico o tratamiento ácido. La función principal del primer proceso es la remoción de especies como los tiofenoles, mientras que la del segundo es la eliminación de tioles aromáticos y el azufre de los mercaptanos. Sin embargo algunas investigaciones realizadas muestran que estos procesos no eliminan otro tipo de compuestos; por ejemplo, el tratamiento cáustico no permite eliminar el nitrógeno pirrólico presente en el combustible que también puede estar implicado en reacciones de inestabilidad ^[21]. Por tal motivo algunos autores ^[29] sugirieron la combinación de estos procesos con la adición de aditivos estabilizadores con el fin de lograr un producto más estable. También se ha encontrado que el tratamiento con arcillas podría mejorar la estabilidad debido a la extracción de algunos compuestos reactivos; sin embargo la desventaja de todos estos procesos consiste en las pérdidas de producto producidas por la extracción. ^[2]

Adicionalmente, algunos tipos de sustancias químicas o aditivos pueden ser usados para mejorar la estabilidad de combustibles. Entre ellos se encuentran los antioxidantes, agentes dispersantes, estabilizadores y agentes quelantes. Por ejemplo los antioxidantes inhiben la formación de gomas y los dispersantes no previenen la formación de gomas; pero las suspenden de forma fina permitiendo el paso del combustible a través del sistema de inyección. ^[14] Sin embargo, los aditivos comerciales consisten en una mezcla de dos o más de estos compuestos

con el fin de obtener una eficiencia óptima. En la tercera conferencia internacional sobre la estabilidad y el manejo de combustibles líquidos, Stavinoha, ^[30] declaró que el uso de aditivos puede maximizar el empleo de corrientes como el ALC dentro del diesel hasta cierto porcentaje; porque inhibe la formación de sedimentos y color del combustible.

1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS QUE PERMITEN MEDIR LA ESTABILIDAD

Una técnica confiable de laboratorio para la predicción de la estabilidad de combustibles líquidos ha sido buscada por muchos años. En la literatura se reporta que diversos investigadores han conducido pruebas tanto de almacenamiento como térmicas para establecer la fiabilidad y la exactitud de métodos que permitan predecir en tiempos más cortos el comportamiento real de un combustible. ^[2]

Hoy en día, se cuenta con una norma técnica “American Standard Test Method” (ASTM D6468) ^[32] que predice la estabilidad térmica de un combustible. Ésta técnica permite medir la capacidad que posee un combustible al ser expuesto a altas temperaturas, lo cual representa un estimado de la cantidad de material particulado y gomas que se forman en el combustible cuando es consumido por el motor. Éste método consiste en tomar 50 ml del combustible previamente filtrado y someterlo a 150°C con exposición de aire durante 180 minutos. Una vez envejecido el combustible y enfriado, la muestra es nuevamente filtrada a través de un papel de diámetro estándar y la cantidad de insolubles filtrables son estimados por la medición de la reflectancia de la luz del papel de filtro. El intervalo de porcentaje de reflectancia (%) que puede ser medido se encuentra dentro del 0-100%. En la actualidad dentro de la resolución 18 2087 del 2007 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial se establece un parámetro

de calidad de estabilidad térmica de 70% mínimo para la mezcla diesel-biocombustible. Esta resolución se puede apreciar en el **anexo (1)**.

El método ASTM D4625 ^[33], está relacionado con la medición de la estabilidad del combustible diesel cuando es expuesto a condiciones ambientales durante largos períodos de tiempo, lo cual conlleva a obtener un valor estimado de sedimentos y gomas que se forman en el combustible cuando es almacenado en tanques. Ésta medición se conoce como estabilidad al almacenamiento. Sin embargo, ésta prueba requiere de varias semanas de evaluación para tener un estimado del comportamiento real de un combustible. En la actualidad, se cuenta con una norma técnica adicional conocida como determinación de la inestabilidad potencial de destilados medios ASTM D6748 ^[34], la cual permite determinar en un período más corto de evaluación (30 minutos) la presencia de especies químicas como los fenolenos y fenalenonas en los combustibles líquidos como principales productos de degradación durante el almacenamiento de los destilados. Estas especies son determinadas con un espectrofotómetro de doble haz, capaz de medir la absorbancia a una longitud de onda dentro del rango visible 600-800 nm y una longitud de onda dentro del rango del infrarrojo cercano 800-850 nm. Adicionalmente, esta norma cuenta con una correlación con otros métodos de prueba como la estabilidad al almacenamiento ASTM D4625.

1.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA MEDICIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Durante los últimos años, el desarrollo de metodologías analíticas de caracterización química que permitan generar respuestas rápidas y confiables ha despertado un gran interés en el sector industrial; especialmente en la industria petroquímica. Aunque existen algunas metodologías aplicables para determinar la composición global de fracciones del petróleo como aquellas que se basan en la

correlación de propiedades fisicoquímicas como el método ASTM D3238 ^[35]; la información suministrada por ella es muy limitada.

A diferencia de estas técnicas, las metodologías desarrolladas por espectrometría de masas de baja resolución permiten estimar la concentración de una gran variedad de compuestos orgánicos presentes en las fracciones del petróleo, lo cual conlleva a obtener información detallada acerca de la composición química.

Dentro de estas metodologías se encuentra el análisis por tipo de hidrocarburo; la cual se basa en que compuestos con semejante estructura química producen patrones de fragmentación similares, y en que las intensidades observadas en el espectro de masas promedio son directamente proporcionales a la concentración en base molar de los componentes de la mezcla.

El análisis de la señal espectral de fracciones del petróleo, sin que se requiera de una separación física previa de las fracciones saturada y aromática de éstas, es factible utilizando un procedimiento puramente matemático conocido como “**método Robinson**” ^[36]. Este procedimiento tiene en cuenta las diferencias en los patrones de fragmentación de compuestos saturados y aromáticos y es aplicable a fracciones con un punto de ebullición máximo de 811K. INTEVEP S.A ha realizado algunas modificaciones de éste método y lo ha denominado INT 101 ^[37], el cual es un programa escrito en lenguaje Fortran 77 que mediante la señal espectral proveniente de espectrometría de masas de baja resolución permite la determinación de 4 compuestos saturados, 12 aromáticos, 3 compuestos tiofénicos y 6 compuestos no identificados. Esta herramienta permite obtener información cuantitativa sobre el contenido de especies saturadas (parafinas, monocicloparafinas, diciticloparafinas, tricicloparafinas), aromáticas (monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, tetraaromáticos) y compuestos tiofénicos (benzotiofenos, dibenzotiofenos y naftenobenzotiofenos). Dentro de los

monoaromáticos se pueden encontrar los bencenos, naftenobencenos, dinaftenobencenos. Dentro de los diaromáticos se encuentran los naftalenos, acenaftenos y fluorenos y dentro de los triaromáticos podemos encontrar los fenantrenos y naftenofenantrenos.

En conclusión, la espectrometría de masas es una técnica analítica que permite obtener información detallada de algunas especies químicas por tipo de hidrocarburo presentes en las fracciones del petróleo. Con base en lo anterior, se propone el desarrollo del presente trabajo de investigación, en donde se busca determinar la influencia de especies químicas presentes en el ALC sin HDT y con HDT sobre la estabilidad del diesel final. Esta investigación se hace necesaria debido a que dentro de la revisión bibliográfica aún no es muy claro el efecto que ejercen algunas especies químicas sobre la estabilidad.

Para determinar esta influencia es necesario el uso de herramientas estadísticas que permitan encontrar relaciones matemáticas que suministren información del efecto que ejerce cada una de estas especies sobre la variable respuesta que para este caso corresponde a la estabilidad.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo describe el procedimiento llevado a cabo para el desarrollo del presente trabajo de investigación. Con el fin de conocer la influencia de algunas especies químicas presentes en el ALC sin HDT y el ALC con HDT sobre la estabilidad final del diesel se propusieron dos esquemas experimentales.

El procedimiento fue dividido en dos etapas. La etapa 1; en la cual se evaluó la influencia de la composición química del ALC sin HDT sobre la estabilidad del diesel y la etapa 2; en la cual se evaluó la influencia de la composición química del ALC con HDT sobre la estabilidad del diesel. El procedimiento llevado a cabo para cada una de estas etapas se puede apreciar en la **figura 4** y la **figura 5** respectivamente. Antes de iniciar cada una de las etapas fue necesaria la selección y toma de las muestras que se usaron para la preparación de las mezclas durante todo el trabajo de investigación.

2.1 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS

Con el fin de cubrir un amplio rango de composición química se tomó una muestra de ALC producido en cada una de las cuatro diferentes Unidades de Ruptura Catalítica (URC) de la refinería de Barrancabermeja (GRB) y una muestra de la URC de la refinería de Cartagena (RCSA); las cuales serán nombradas a lo largo del texto con las letras A, B, C, D, E.

Adicional a estas muestras, se tomaron otras corrientes como el diesel con alto contenido de Azufre (DAS), diesel con bajo contenido de azufre (DBS) y jet sin tratamiento (JST), en el área de “Blending” de diesel de GRB. Estas muestras fueron caracterizadas fisicoquímicamente de acuerdo con la **tabla 1**. Con estas

tres corrientes se realizó una mezcla en relación 62:24:14 %v/v con el fin de obtener un diesel conocido como **diesel base (DB)**. Cada una de las corrientes que conforman la mezcla son las usadas típicamente en refinería como constituyentes del diesel producto. A la mezcla DB se le realizó un análisis de composición química por espectrometría de masas con el fin de determinar las especies presentes por familias. Además fue necesario incluir el análisis de nitrógeno total con el fin de obtener información cuantitativa acerca de este tipo de compuestos. Adicionalmente, se le efectuaron pruebas de estabilidad térmica y potencial.

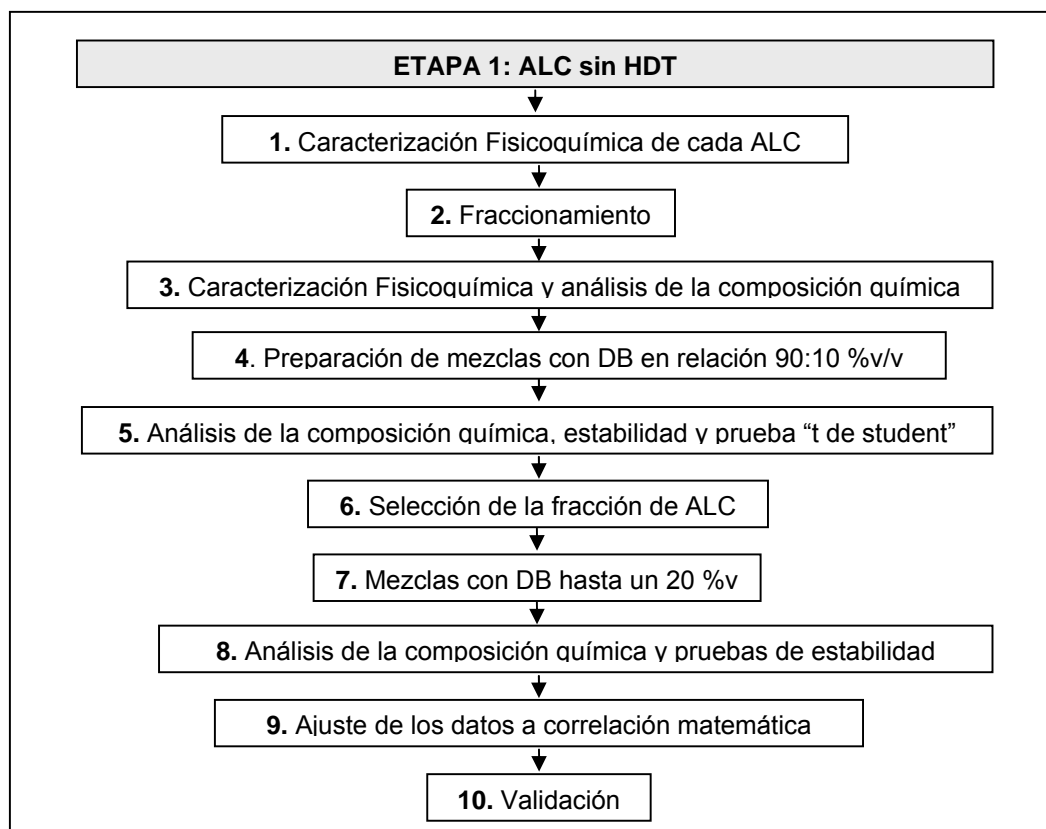


Figura 4. Esquema para el desarrollo experimental de la Etapa 1.

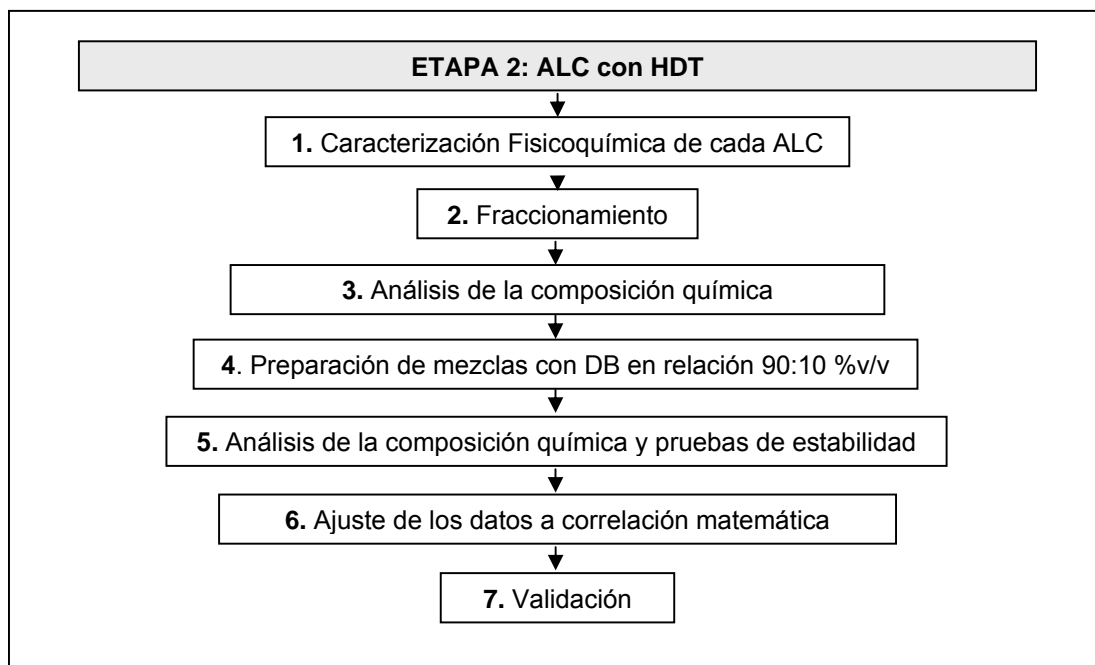


Figura 5. Esquema para el desarrollo experimental de la Etapa 2.

2.2 ETAPA 1: ALC SIN HDT

En la etapa 1 se trabajó con el ALC sin HDT, a continuación se observan cada uno de los pasos efectuados de esta primera etapa.

2.2.1 Caracterización Físicoquímica de cada ALC

Los cinco ALC (A, B, C, D, E) fueron caracterizados físicoquímicamente. Las pruebas que se llevaron a cabo se observan en la **tabla 1**.

Tabla 1. Descripción de cada uno de los métodos-técnicas realizados

Propiedad	Método-Técnica	ALCANCE
Azufre Total	ASTM D4294-Espectrometría de fluorescencia de rayos X	Este método es aplicable en hidrocarburos como diesel, nafta, keroseno, aceites lubricantes, gasolinas y otros destilados. El intervalo de concentración de azufre que se puede medir mediante este método se encuentra entre 0.05-5 % peso.
Nitrógeno básico	UOP269-Titulación potenciométrica	Este método es aplicable para destilados del petróleo. El intervalo de detección para estos hidrocarburos se encuentra entre 0.0001-1 % peso.
Nitrógeno Total	ASTM D4629-Detección por Quimioluminiscencia	Cubre la determinación de nitrógeno total a nivel de trazas en hidrocarburos tales como naftas, destilados y combustibles entre 0.5-100 mg/kg. Sin embargo puede extenderse a un nivel de 1500 ppm.
Número de ácido	ASTM D664-Titulación potenciométrica	Este método cubre la determinación de los constituyentes ácidos en los productos del petróleo. La cantidad relativa de estos constituyentes es determinada por la titulación con una base. El intervalo se encuentra entre 0.1 -150 mg/g de KOH.
Número de bromo	ASTM D1159- Titulación electrométrica	Este método cubre la determinación del número de bromo de destilados del petróleo. Corresponde a un indicativo de compuestos insaturados.

Adicionalmente se realizó la determinación de la composición química por tipo de hidrocarburo. Los espectros de masas fueron adquiridos con un cromatógrafo de gases HP 6890 con un detector selectivo de masas 5973. El espectro promedio fue procesado por el método de Robinson modificado por INTEVEP (método INT 101) para generar la respectiva composición por tipo de hidrocarburo. Esta técnica fue descrita en el capítulo 1, en la sección 1.5.

2.2.2 Fraccionamiento de cada ALC

Cada uno de los cinco ALC fue fraccionado mediante la técnica ASTM D2892 ^[37], separando cada una de estas corrientes en cuatro intervalos de puntos de ebullición de acuerdo con su curva de destilación. La **tabla 2** describe cada uno de los cortes y rendimientos (fracción %peso) obtenidos en la destilación del ALC.

Tabla 2. Cortes obtenidos para el ALC.

ALC	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Corte 4
<i>Temperatura de ebullición</i>	<i>PIE*- 245°C</i>	<i>245°C-270°C</i>	<i>270°C-315°C</i>	<i>315°C-PFE**</i>
A	0.262	0.225	0.334	0.179
B	0.229	0.228	0.259	0.284
C	0.252	0.250	0.315	0.183
D	0.214	0.258	0.357	0.171
E	0.238	0.320	0.298	0.144

*PIE: Punto Inicial de Ebullición

***PFE: Punto Final de Ebullición

2.2.3 Caracterización Físicoquímica y análisis de la composición química

Una vez obtenido cada corte se llevó a cabo la caracterización físicoquímica de cada uno de ellos. Las pruebas que se efectuaron para cada corte se observan en la **tabla 1**. Adicionalmente se realizó la determinación de la composición química por tipo de hidrocarburo mediante la técnica instrumental de GC-MS apoyada con el método Robinson. El análisis de la composición química permitió conocer como cambia la concentración de las diferentes especies químicas a lo largo de la curva de destilación.

2.2.4 Preparación de mezclas con DB en relación 90:10 % v/v

En este paso se varió únicamente el corte de ALC en el diesel. Para ello se prepararon mezclas entre el DB y el corte de ALC en proporción 90:10 %v/v con el fin de observar el efecto que se producía el incluir un corte específico de ALC en el DB. Este porcentaje en volumen de 10% de ALC en la mezcla se escogió con base en trabajos previos realizados dentro del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) ^[39] en donde se observa que un 10% de ALC dentro del diesel puede provocar problemas de estabilidad. La **tabla 3** muestra las mezclas efectuadas en este paso.

Tabla 3. Descripción de las mezclas realizadas entre el DB y corte de ALC.

ALC	Diesel base %v	ALC %v	Corte de ALC	Temperatura de Ebullición
A, B, C, D, E	90	10	Corte 1	PIE*- 245°C
	90	10	Corte 2	245°C -270°C
	90	10	Corte 3	270°C-315°C
	90	10	Corte 4	315°C-PFE**

*PIE: Punto Inicial de Ebullición

***PFE: Punto Final de Ebullición

2.2.5 Análisis de la composición química y pruebas de estabilidad

Una vez realizadas las mezclas como se observa en la tabla anterior, se procedió a efectuar la medición de la estabilidad térmica y potencial de cada una de ellas. Adicionalmente, se realizó un análisis por GC-MS a cada una de las mezclas preparadas con el fin de obtener información sobre la composición química por familias de compuestos presentes. La finalidad de esta etapa era conocer la influencia que ejercen las especies químicas presentes en cada corte de ALC sobre la estabilidad del DB, para ello se escogió una prueba estadística: la prueba “t de student” para evaluar la influencia de algún grupo de compuestos específicos sobre la inestabilidad del DB. En el **anexo (2)** se observan las ecuaciones usadas para el desarrollo de esta herramienta estadística.

2.2.6 Selección de la fracción de ALC

Con base en los resultados obtenidos de las mezclas de la **tabla 3**, se evaluó la estabilidad de la mezcla de los diferentes cortes de ALC buscando la fracción de mayor rendimiento que al ser mezclada con el DB permitiera mantener la estabilidad en el producto final. En este caso la fracción usada correspondía a la mezcla entre los cortes 1, 2 y 3 de cada ALC. Esta fracción se preparó teniendo en cuenta los rendimientos obtenidos en la unidad de destilación del laboratorio de crudos del (ICP). Es decir; este paso consistió en la reconstrucción de cada ALC

desde PIE-315°C. Los porcentajes en peso necesarios para la reconstrucción de cada ALC se observan en la **tabla 4**.

Tabla 4. Descripción de la fracción (% peso) obtenida mediante la mezcla de los cortes de ALC.

Tipo de ALC	Fracción % peso		
	Corte 1	Corte 2	Corte 3
<i>Temperatura de ebullición</i>	<i>PIE*- 245°C</i>	<i>245°C-270°C</i>	<i>270°C-315°C</i>
A	0.319	0.274	0.407
B	0.320	0.318	0.362
C	0.308	0.306	0.386
D	0.258	0.311	0.431
E	0.278	0.374	0.348

*PIE: Punto Inicial de Ebullición

2.2.7 Preparación de mezclas con DB y fracción de ALC hasta un 20% v/v

Una vez obtenidas cada una de las fracciones de ALC (corte 1, 2, 3) se procedió a realizar mezclas entre cada fracción y el DB con el fin de determinar la mayor cantidad de ALC que puede ingresar a la mezcla diesel manteniendo la estabilidad del producto final. En la **tabla 5** se observan las mezclas efectuadas en esta etapa.

Tabla 5. Preparación de mezclas variando el porcentaje de ALC en el DB.

ALC	Cortes de ALC	Diesel base %v	ALC %v
A, B, C, D, E	Mezcla entre cortes 1, 2 y 3	88	12
		86	14
		84	16
		82	18
		80	20

2.2.8 Análisis de la composición química y pruebas de estabilidad

En este paso se realizó la medición de la estabilidad térmica y potencial de cada una de las mezclas obtenidas en el paso anterior. Adicionalmente, se realizó un análisis por GC-MS para determinar la composición de cada una de las mezclas por tipo de hidrocarburo. La finalidad de este paso consistió en determinar la influencia que ejercían las especies químicas presentes en la fracción de ALC (PIE-315°C) sobre la estabilidad final del DB.

2.2.9 Ajuste de los datos a una correlación matemática

Con base en los resultados obtenidos de estabilidad de las mezclas entre el DB y el ALC sin HDT se procedió al ajuste de los datos a una expresión matemática lineal, mediante la estimación de un conjunto de parámetros por regresión lineal multivariada. Para la determinación de esta expresión se hizo uso de un programa estadístico llamado "THE UNSCRAMBLER" Versión 9.7 CAMO ^[38]. En este paso se buscaba una expresión matemática que lograra relacionar la composición química (X_n) con la variable estabilidad térmica (Y_1) y otra expresión matemática que pudiera relacionar la composición química (X_n) con la variable estabilidad potencial (Y_2).

2.2.10 Validación

Teniendo en cuenta que se tenía una cantidad suficiente de muestras, algunas de las mezclas preparadas fueron seleccionadas en forma aleatoria y se usaron para la validación de la expresión matemática.

2.3 ETAPA 2: ALC con HDT

Con el fin de determinar como influye el proceso de HDT sobre la estabilidad térmica y potencial de la mezcla diesel, cada ALC proveniente de las diferentes

URC fue hidrotatado en una de las unidades de planta piloto del ICP. En la **figura 6** se observa un esquema de la unidad, conocida como “**U700**”.

Esta unidad consta principalmente de 4 secciones. En la primera sección la carga a hidrotatamiento es acondicionada y mezclada con hidrógeno H_2 puro; la segunda sección es la zona de reacción conformada por un reactor de lecho fijo donde se cargan alrededor de 60cm^3 de catalizador mezclados con sílice. En este caso se utilizó un catalizador industrial marca AKZO de níquel-molibdeno (Ni-Mo) conformado por tres fracciones KFR30, KFR50, KFR70 en relación 50:25:25 %v/v respectivamente. La temperatura es medida por cuatro termocuplas a lo largo del reactor y se mantiene constante por medio de un control de temperatura. En la tercera sección el producto hidrotatado entra a un separador gas-líquido de alta presión y temperatura, donde se obtienen cada uno de los gases y líquidos de reacción. Finalmente, en la última sección los gases atraviesan una trampa que retiene los ácidos y el H_2 sobrante se desprende a la atmósfera.

El catalizador comercial utilizado para el HDT de los ALC fue previamente activado. La activación del catalizador comprende cuatro etapas: secado, humectación, activación y estabilización. En la etapa del secado se busca garantizar que el catalizador se encuentre libre de humedad. El secado del catalizador se llevó a cabo manteniendo un flujo constante de nitrógeno a 120°C y presión atmosférica durante aproximadamente 2 h a una velocidad espacial de 2 h^{-1} .

La siguiente etapa consiste en la humectación del catalizador, el propósito de esta etapa es garantizar que no se presenten recorridos únicos a través del catalizador que generen zonas preferenciales de activación, con el fin de realizar una activación uniforme de todo el lecho de catalizador. Para lograr esta etapa se cambió el flujo de nitrógeno por hidrógeno y se esperó aproximadamente 15

minutos para evacuar todo el nitrógeno remanente, después de esto se presionó el reactor a 90 bares usando un flujo de H₂ correspondiente a una relación H₂ / hidrocarburo de 250, a 150°C durante 3 horas.

La tercera etapa consiste en la activación, el propósito de este paso es permitir que los puntos del catalizador que se encuentran como óxido de metal reaccionen para obtener puntos activos del sulfuro de metal especificado. Para esto se ajustó el controlador de temperatura para que alcanzara 330°C a una velocidad de 30°C/h, a continuación se inició el bombeo de la mezcla sulfurizante al reactor que consiste en una mezcla de 2.5% en volumen de dimetildisulfuro en diesel.

Después de la activación, se llevó a cabo la estabilización. En este paso se realizó un barrido por 5 horas con diesel para limpiar el hidrógeno y H₂S que quede, para lo anterior se ajustó el flujo de hidrógeno al correspondiente para mantener una relación hidrógeno / hidrocarburo de 624, después de lo cual se inició el bombeo de carga a velocidad espacial de 2h⁻¹, esta operación se realizó durante 48 horas a una temperatura de 350°C.

El HDT de cada ALC fue llevado a cabo manteniendo constante las condiciones de operación. Para este tipo de cargas las condiciones recomendadas fueron: T=330°C, P=90 bar. y velocidad espacial LSHV =1.36 h⁻¹.

2.3.1 Caracterización fisicoquímica de cada ALC

Cada uno de los cinco ALC HDT fue caracterizado fisicoquímicamente de acuerdo con las pruebas que se muestran en la **tabla 1**. A lo largo del trabajo de investigación, la nomenclatura usada para cada ALC HDT corresponde a la siguiente: A (HDT), B (HDT), C (HDT), D (HDT) y E (HDT). Adicionalmente se llevó a cabo la determinación de la composición química por tipo de hidrocarburo

mediante GC-MS. En este paso se realizó una comparación entre los ALC sin HDT y los ALC con HDT.

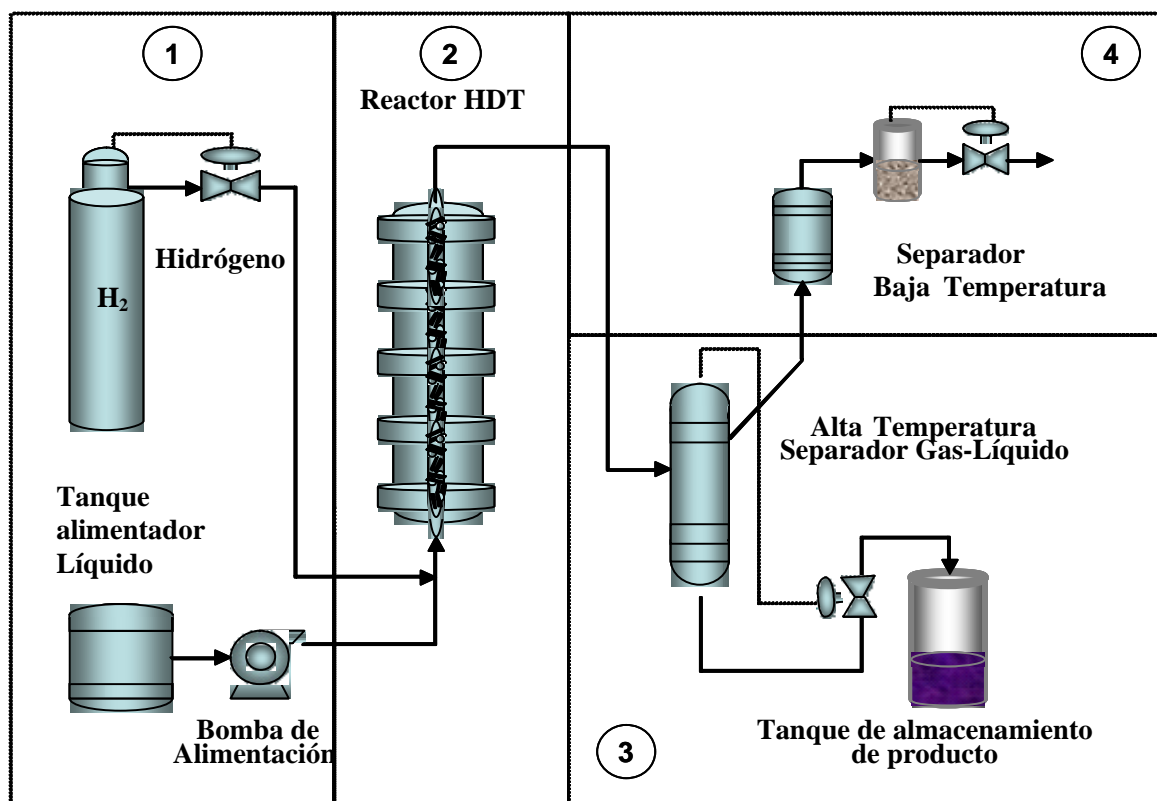


Figura 6. Esquema general de la unidad 700 de HDT de planta piloto del ICP

2.3.2 Fraccionamiento de cada ALC

Con el fin de determinar como cambia la composición química del ALC hidrotreatado a lo largo de la curva de destilación sobre la estabilidad térmica y potencial del producto final; cada ALC hidrotreatado fue nuevamente cortado en cuatro fracciones de la misma manera como se procedió a cortar el ALC sin hidrotreatar. Los intervalos de temperatura de corte del ALC son los mismos que se llevaron a cabo en la etapa 1.

2.3.3 Análisis de la composición química

Una vez obtenido cada corte de ALC HDT se realizó la determinación de la composición química por tipo de hidrocarburo mediante GC-MS. Estos datos fueron comparados con los obtenidos para los cortes de ALC sin HDT.

2.3.4 Preparación de mezclas con DB en relación 90:10 % v/v

En este paso se varió el corte de ALC HDT a la mezcla. Únicamente se realizaron mezclas entre el DB y el corte 3 de ALC HDT y el DB y el corte 4 de ALC HDT; en proporción 90:10 %v/v con el fin de observar el efecto que se producía al incluir estos cortes específicos de ALC HDT al DB. Estos cortes fueron escogidos debido a que en la etapa 1, se encontró que la estabilidad de las mezclas entre el DB y el corte 3 de ALC sin HDT y el DB y el corte 4 de ALC sin HDT, presentaban los valores más bajos de estabilidad. En la **tabla 6** se presentan las mezclas realizadas.

Tabla 6. Descripción de las mezclas realizadas entre el DB y corte de ALC

ALC	Diesel base %v	ALC %v	Corte de ALC	Temperatura de Ebullición
A (HDT), B (HDT), C (HDT), D (HDT) y E (HDT)	90	10	Corte 3	270°C-315°C
	90	10	Corte 4	315°C-PFE*

*PFE: Punto final de ebullición

2.3.5 Análisis de la composición química y pruebas de estabilidad

Una vez realizadas las mezclas como se observa en la tabla anterior, se procedió a efectuar la medición de la estabilidad térmica y potencial de cada una de ellas. Adicionalmente, se realizó un análisis GC-MS a cada una de las mezclas preparadas con el fin de obtener información sobre la composición química por familias de compuestos. La finalidad de esta etapa era conocer la influencia que ejercen las especies químicas presentes en los cortes 3 y 4 de ALC después de ser expuesto al HDT sobre la estabilidad del DB, estos datos fueron comparados con los obtenidos en la etapa 1.

2.3.6 Ajuste de los datos a la correlación matemática y validación

Con base en los resultados obtenidos de estabilidad de las mezclas entre el DB y el ALC con HDT se procedió al ajuste de los datos a la expresión matemática lineal obtenida en el etapa 1. En este paso se evaluó la sensibilidad de los parámetros hallados en la expresión inicial al ingresar los nuevos datos correspondientes a las mezclas hidrotratadas. Teniendo en cuenta que se tenía una cantidad suficiente de muestras, algunas de las mezclas preparadas fueron extraídas en forma aleatoria y se usaron para la validación de la expresión matemática.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se describen y se discuten los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación y se comparan con algunos resultados encontrados en la literatura.

3.1 MUESTRAS SELECCIONADAS:

En la **tabla 7** se muestran los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de cada una de las muestras tomadas en el “blending” de diesel de GRB.

Tabla 7. Resultados caracterización fisicoquímica de las corrientes empleadas para formar el DB

Descripción de la muestra	DAS	DBS	JST
Azufre Total %peso	0.499	0.081	0.115
Nitrógeno básico %peso	0.0127	0.0022	0.0011
Nitrógeno Total ppm	343	50	6.8
Número de ácido mgKOH/g	1.749	<0.1	0.423
Número de bromo gBr ₂ /100g	2.24	0.45	1.24

De acuerdo con los resultados de la **tabla 7** se observa que el DAS se caracteriza por poseer el mayor contenido de azufre total, nitrógeno básico, nitrógeno total, compuestos ácidos y compuestos que reaccionan con el bromo (Insaturaciones).

El DAS es una mezcla de hidrocarburos entre 10 y 28 átomos de carbono formados por destilados provenientes de procesos de refinación del petróleo tales como destilación atmosférica de las unidades (U) 200, 250, 2100 y 150 y de la unidad de ruptura catalítica UOP2 (Nafta pesada); mientras que las otras dos

corrientes corresponden a mezclas solo provenientes de las unidades de destilación atmosférica. El DAS es producto de una mezcla de fracciones de mayor peso molecular, permitiendo de esta manera que el contenido de estas especies químicas sea mayor. Su punto de ebullición se encuentra dentro del rango de 220°C-393°C; mientras que el intervalo de ebullición del DBS se encuentra dentro del rango 169°C-350°C y el del JST 173°C-282°C.

La mezcla de estas tres corrientes anteriormente mencionadas conformó el DB, mezcla usada durante todo el trabajo de investigación. En la **tabla 8** se puede apreciar el análisis de la composición química del DB y los resultados de estabilidad térmica y potencial de la mezcla.

Tabla 8. Resultados composición química y estabilidad térmica y potencial del DB

Propiedad Fisicoquímica	Unidad	Valor
Nitrógeno total	(ppm)	225,6
Saturados totales	(%v)	53,1
Aromáticos totales	(%v)	46,9
Monoaromáticos	(%v)	20,5
Diaromáticos	(%v)	18,8
Triaromáticos	(%v)	3,0
Compuestos Tiofénicos	(%v)	2,6
Estabilidad térmica	(%Reflectancia)	91,0
Estabilidad potencial	(UA)	0,03

Mediante GC-MS fue posible obtener la información acerca de la composición química por familias de especies. En la **tabla 8** se observa que el mayor contenido de especies químicas encontradas en el DB, corresponde a los saturados, y el menor contenido a los compuestos tiofénicos; además los resultados encontrados de estabilidad térmica y potencial para el DB se encuentran dentro de los valores considerados como estables en ambos casos ^[32,34]. En conclusión, una mezcla

de DB formada por las corrientes y composición química anteriormente mostrada es estable térmicamente y potencialmente.

3.2 ETAPA 1: ALC SIN HDT

3.2.1 Caracterización fisicoquímica de cada ALC

En la **tabla 9**, se observa que el ALC con mayor contenido de azufre es el identificado con la letra D. Esto es debido a que en la carga a la unidad que produce este ALC, una de las corrientes que es usada en la mezcla es el aceite desmetalizado (DMO), la cual es obtenida por extracción Líquido-Líquido (L-L) con mezclas propano-butano (C₃-C₄) de los fondos de vacío. Esta corriente se caracteriza por poseer un alto contenido de compuestos azufrados. Para la fecha en que fue tomada la muestra; la planta estaba cargando el 19% de DMO con respecto al alimento total.

Tabla 9. Resultados caracterización fisicoquímica de cada ALC proveniente de las diferentes unidades de ruptura catalítica

Propiedad Fisicoquímica	A	B	C	D	E
Azufre Total %peso	0.71	1.007	1.03	1.321	1.169
Nitrógeno básico %peso	0.0123	0.0147	0.0149	0.0118	0.0069
Nitrógeno Total ppm	539.9	1233.99	909.55	819.97	485.8
Número de ácido mgKOH/g	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Número de bromo gBr ₂ /100g	8.74	10.53	7.98	2.6	5.76

Por otra parte el ALC que posee el mayor contenido de nitrógeno total es el identificado con la letra B. Esto puede ser debido a que en la carga a la unidad que produce este ALC, para esta fecha específica de toma de muestra las corrientes que se encontraban presentes eran el Crudo Reducido Cusiana (CRC) (15%) y el Aceite Desmetalizado Hidrotratado DMOH (24%). Dentro de la composición química reportada por el programa “Process Information” PI^[38] estas

corrientes muestran contenidos de nitrógeno total alrededor de 3000-4000 ppm durante la fecha de toma de la muestra.

Adicionalmente, en la **tabla 10** se describen los resultados de la composición química por tipo de hidrocarburo determinada para cada ALC. En este caso se observa que todos los ALC muestran una distribución similar es decir: los compuestos mayoritarios corresponden a los diaromáticos, seguidos por los monoaromáticos, saturados y finalmente se encuentran los triaromáticos y compuestos tiofénicos.

Tabla 10. Resultados composición química por tipo de hidrocarburo de cada ALC proveniente de las diferentes unidades de ruptura catalítica

Composición química	A	B	C	D	E
Saturados %v	18.8	13.7	9.1	10.9	10.6
Monoaromáticos %v	29.4	24.4	25.0	22.0	26.4
Diaromáticos %v	43.4	47.4	55.5	56.0	53.5
Triaromáticos %v	3.1	7.7	4.9	5.2	2.8
Comp. Tiofénicos %v	4.8	6.1	5.5	5.7	7.0

3.2.2 Fraccionamiento de cada ALC

Para el fraccionamiento de cada ALC en cuatro cortes, se usó la norma ASTM D2892 ^[37]. En la **figura 7** se observa una gráfica correspondiente a la curva de destilación obtenida para cada ALC. Cada uno de los cortes se definió con base en la temperatura de ebullición.

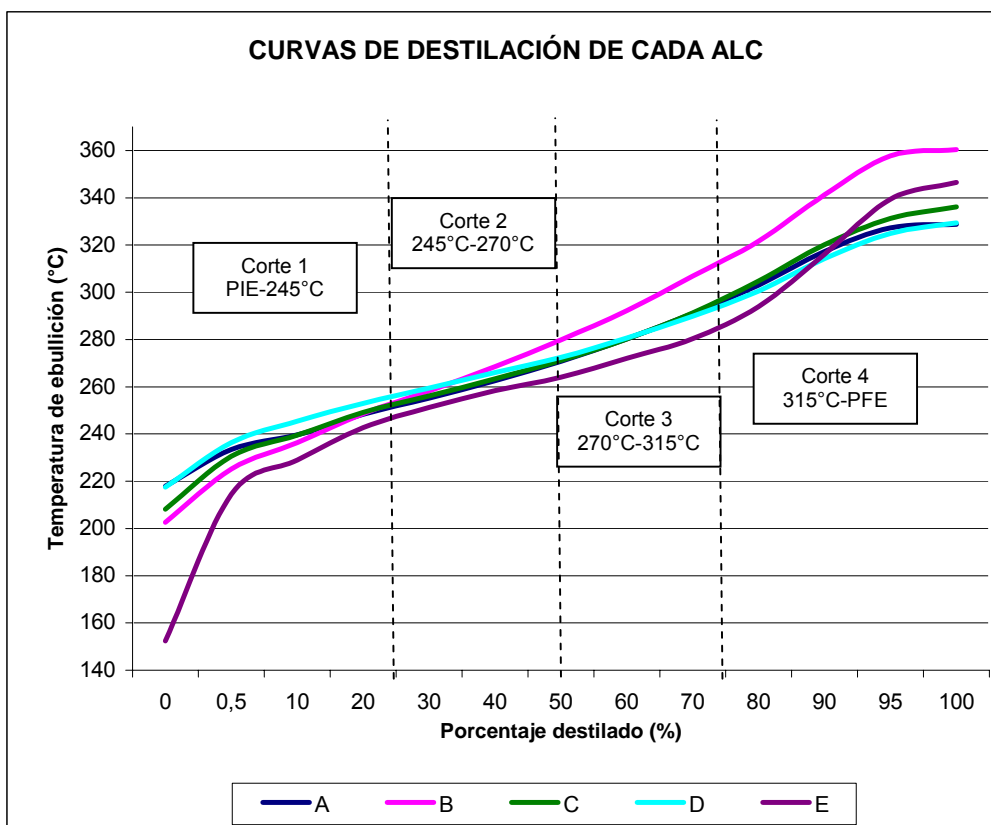


Figura 7. Descripción gráfica de cada uno de los cortes obtenidos para cada ALC

Como se puede observar en la gráfica, cada corte corresponde aproximadamente al 25% del porcentaje destilado. El conocimiento de la composición química (especies presentes) en cada corte se llevó a cabo mediante la caracterización fisicoquímica de cada uno de ellos. A continuación se describen los resultados.

3.2.3 Caracterización fisicoquímica y análisis de la composición química

En la **figura 8** se observa que los cortes 2 y 4 poseen las mayores concentraciones de azufre (0.8 -1.7 %peso), mientras que los cortes 1 de cada ALC contienen la menor concentración (0.4 - 0.9 %peso).

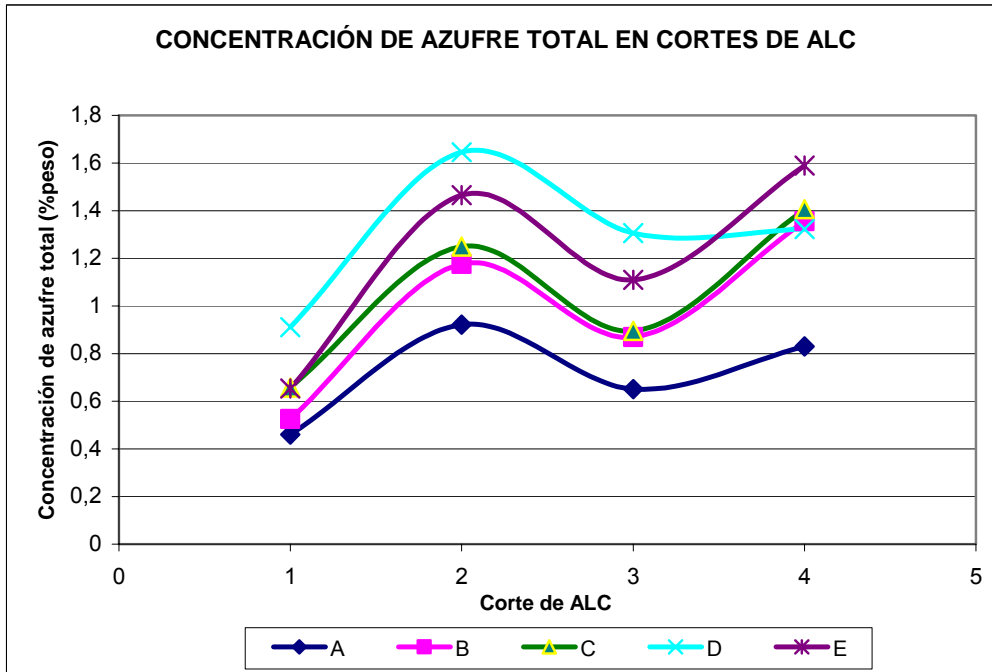


Figura 8. Distribución de la concentración de azufre total por cortes de ALC

La **figura 9** muestra el comportamiento del nitrógeno básico donde la mayor concentración está ubicada dentro de los cortes 1, luego en los cortes 2 y 3 se observa un descenso en la concentración y finalmente en los cortes 4 se observa un leve incremento en la concentración de nitrógeno básico. Con respecto al nitrógeno total la **figura 10** muestra que los mayores contenidos de nitrógeno se encuentran dentro del corte 4; a su vez es clara la tendencia que el nitrógeno total aumenta conforme aumenta la temperatura de ebullición. Estas dos gráficas permiten deducir por lo tanto, que los mayores contenidos de nitrógeno no básico se encontrarían ubicados dentro de los cortes 4.

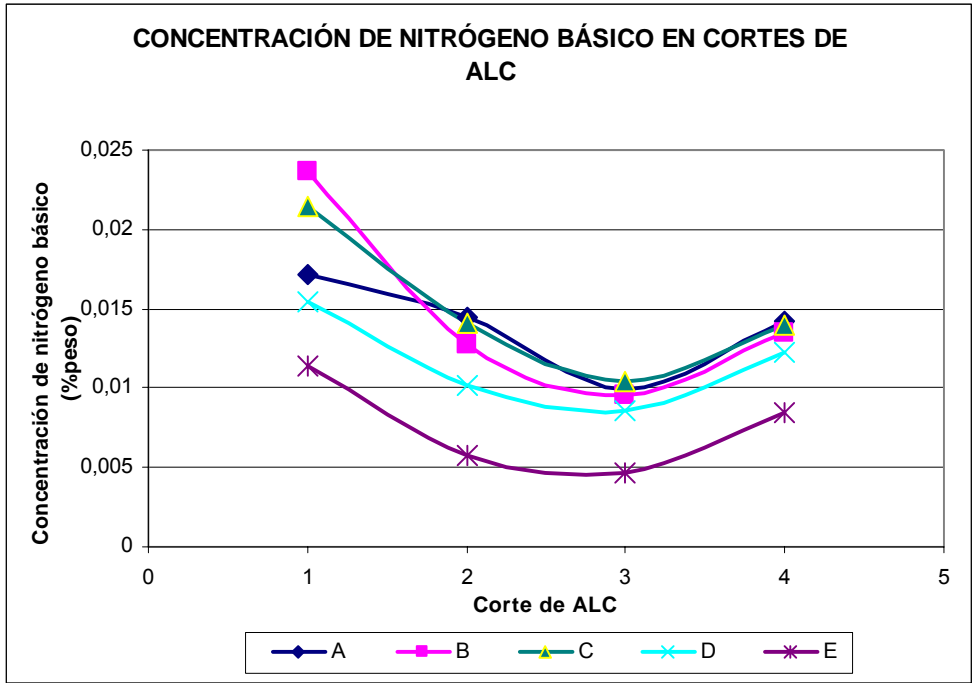


Figura 9. Distribución de la concentración de nitrógeno básico por cortes de ALC

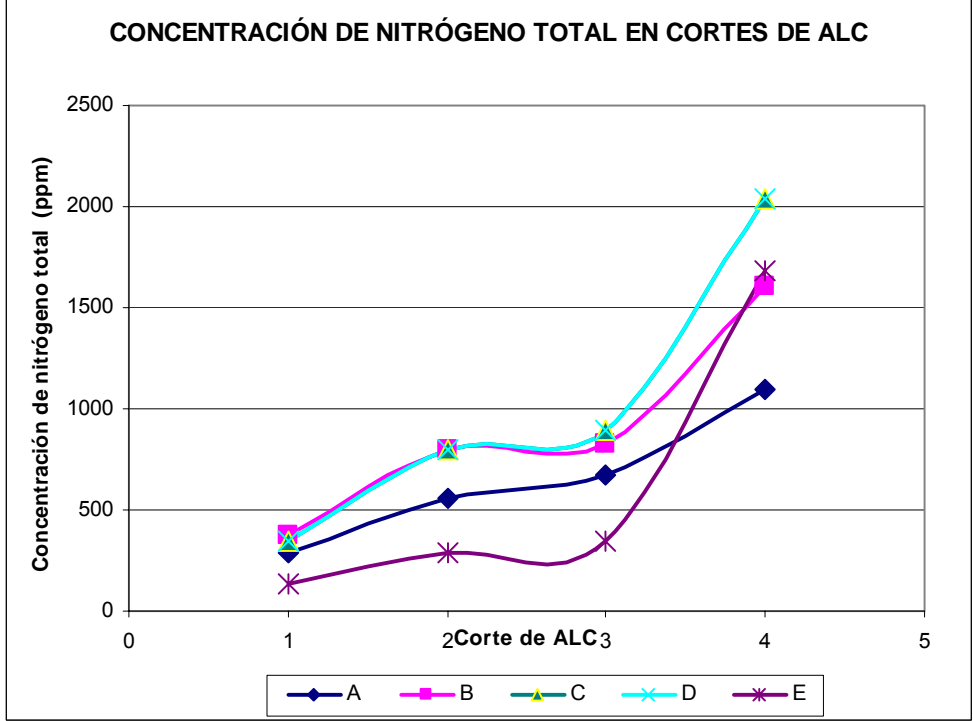


Figura 10. Distribución de la concentración de nitrógeno total por cortes de ALC

Con respecto al contenido de compuestos que reaccionan con el bromo (insaturados) la **figura 11** muestra que los mayores contenidos de estas especies químicas se encuentran dentro de los cortes 1, luego en los cortes 2 y 3 se observa un descenso en la concentración y posteriormente los cortes 4 muestran un incremento en la concentración de estas especies químicas.

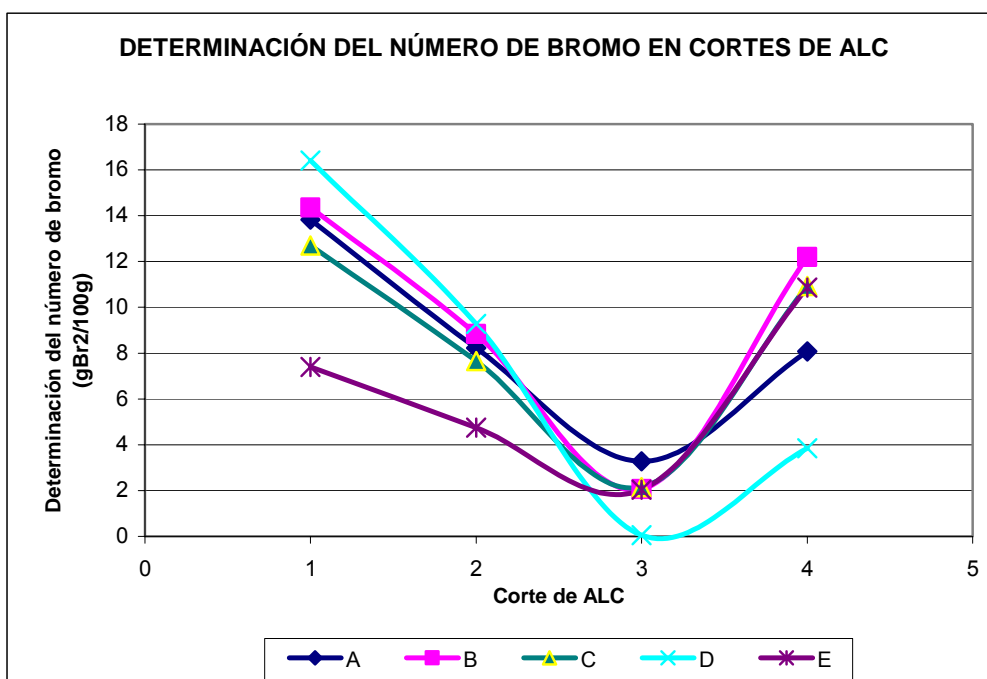


Figura 11. Distribución de la concentración de compuestos insaturados por cortes de ALC.

En general, los resultados mostrados anteriormente pueden concluir que los cortes 4 de cada ALC poseen altos contenidos de azufre, nitrógeno total, nitrógeno no básico y compuestos que reaccionan con el bromo (insaturaciones).

Adicionalmente, un análisis detallado de la distribución química por tipo de hidrocarburo para cada corte de ALC permitió conocer la concentración (%v) de especies tales como saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, tetraaromáticos y compuestos tiofénicos. Esta distribución se determinó usando GC-MS y el software que permite aplicar el método de Robinson.

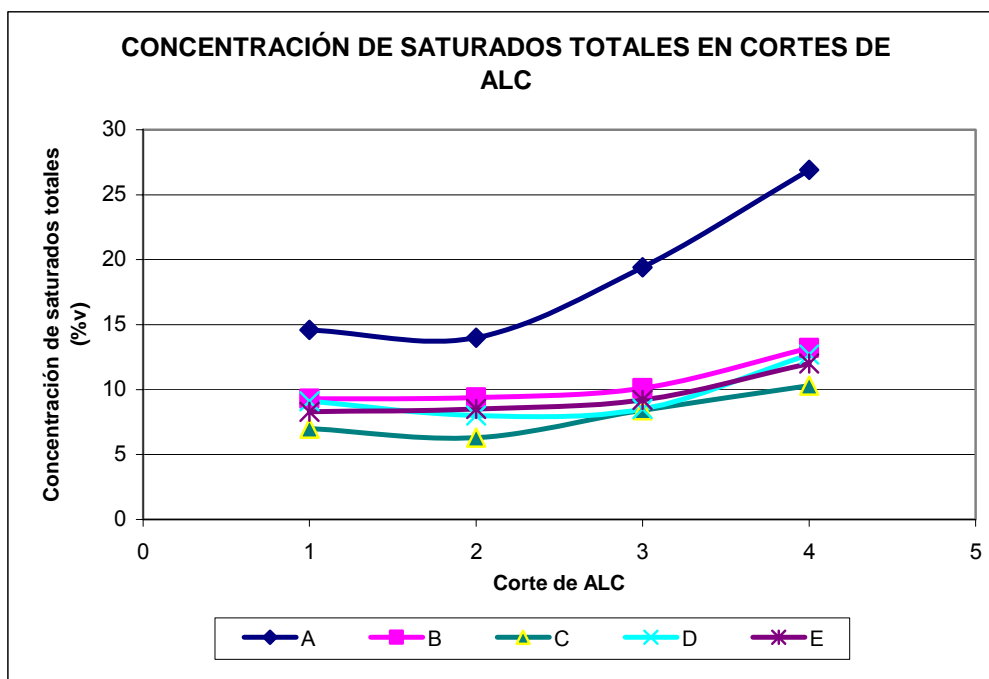


Figura 12. Distribución de la concentración de saturados por corte de ALC

La **figura 12** muestra la distribución de los compuestos saturados entre los cuales se encuentran: las parafinas, monocicloparafinas, diciticloparafinas y tricicloparafinas en cada corte de ALC. En esta figura se puede observar que la mayor concentración de estas especies se encuentra ubicada en los cortes 4. Aunque no se puede apreciar muy claramente en la gráfica, a medida que aumenta el punto de ebullición, aumenta el contenido de estas especies químicas. Adicionalmente, también se observa que el ALC denominado con la letra A, es el que posee la mayor cantidad de compuestos saturados (por encima del 13%) comparados con los otros ALC; independientemente del corte.

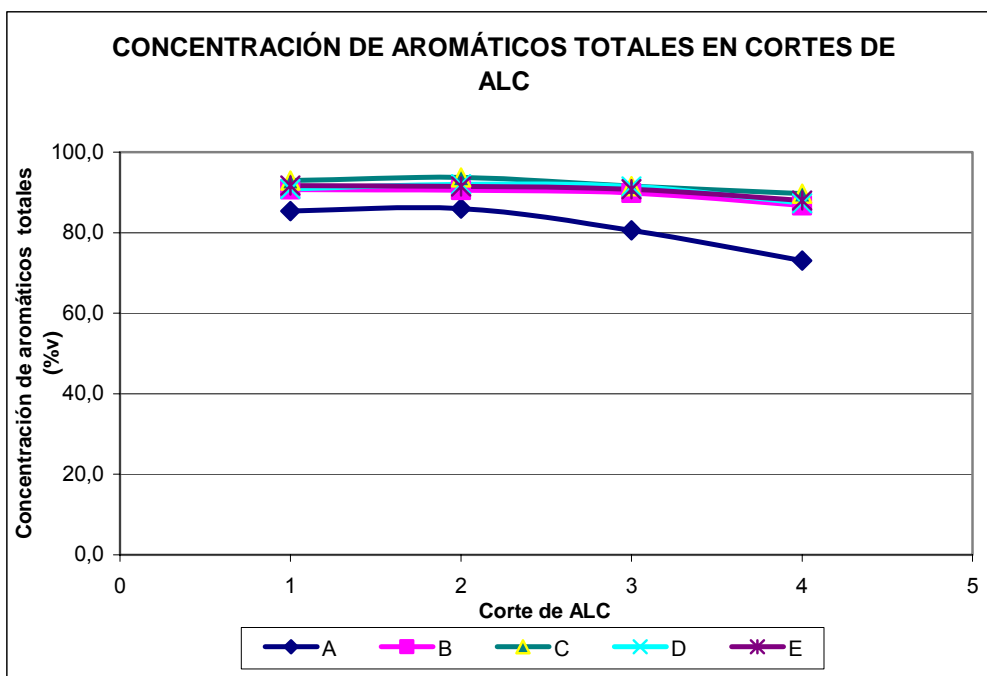


Figura 13. Distribución de la concentración de aromáticos totales por corte de ALC

La **figura 13** muestra la distribución de la concentración de compuestos aromáticos para cada corte de ALC. En esta figura se observa que la concentración total de aromáticos en cada corte de ALC se encuentra por encima del 70 %v/v y los cortes 4 son quienes tienen el menor contenido de aromáticos totales.

Los aromáticos se pueden clasificar en: monoaromáticos (contienen un anillo bencénico), diaromáticos (contienen dos anillos bencénicos fusionados), triaromáticos (contienen tres anillos bencénicos fusionados) y tetraaromáticos+ (contienen cuatro o más anillos bencénicos fusionados). Mediante GC-MS se obtuvo la información sobre la composición química de cada una de estas especies químicas presentes en los cortes de ALC.

La **figura 14** muestra que como era de esperarse el contenido de compuestos monoaromáticos es mayor en los cortes 1, por encima del 55 %v. También se observa que a medida que aumenta el punto de ebullición del ALC, el contenido de compuestos monoaromáticos disminuye. Además, fue posible obtener información sobre la concentración de algunos compuestos monoaromáticos. Entre ellos: los bencenos, naftenobencenos y dinaftenobencenos. Estas distribuciones se muestran en las **figuras 15, 16 y 17** respectivamente.

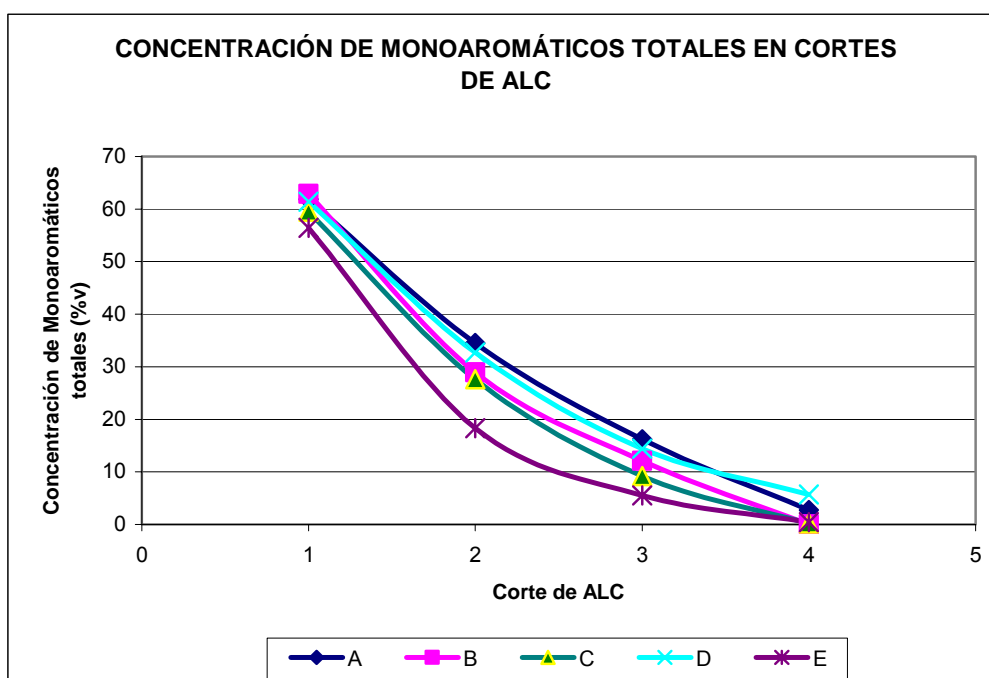


Figura 14. Distribución de la concentración de monoaromáticos totales por corte de ALC

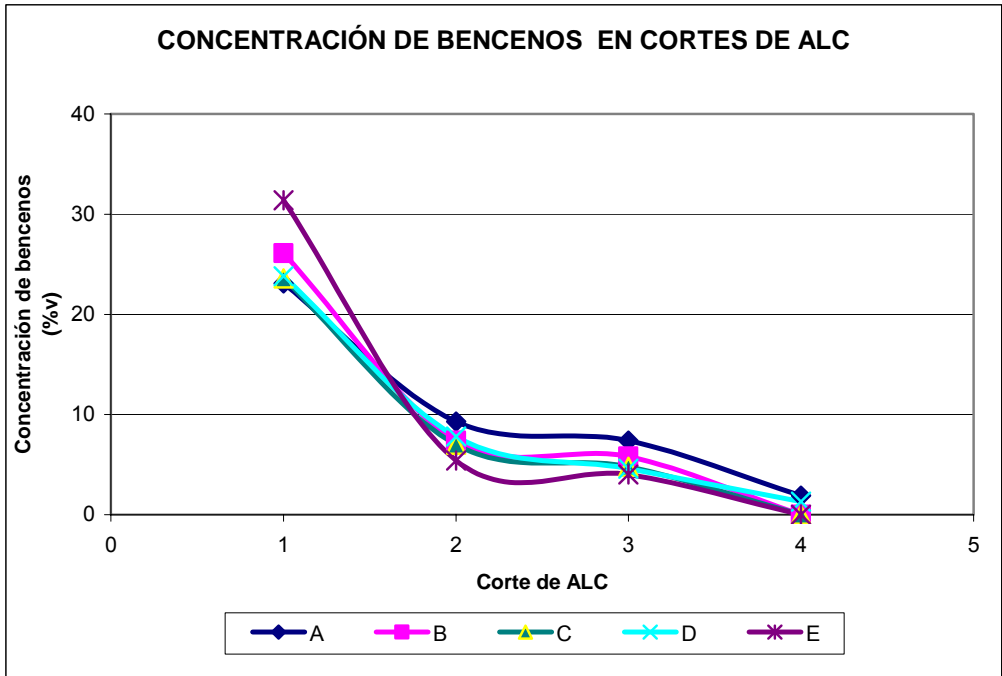


Figura 15. Distribución de la concentración de bencenos por corte de ALC.

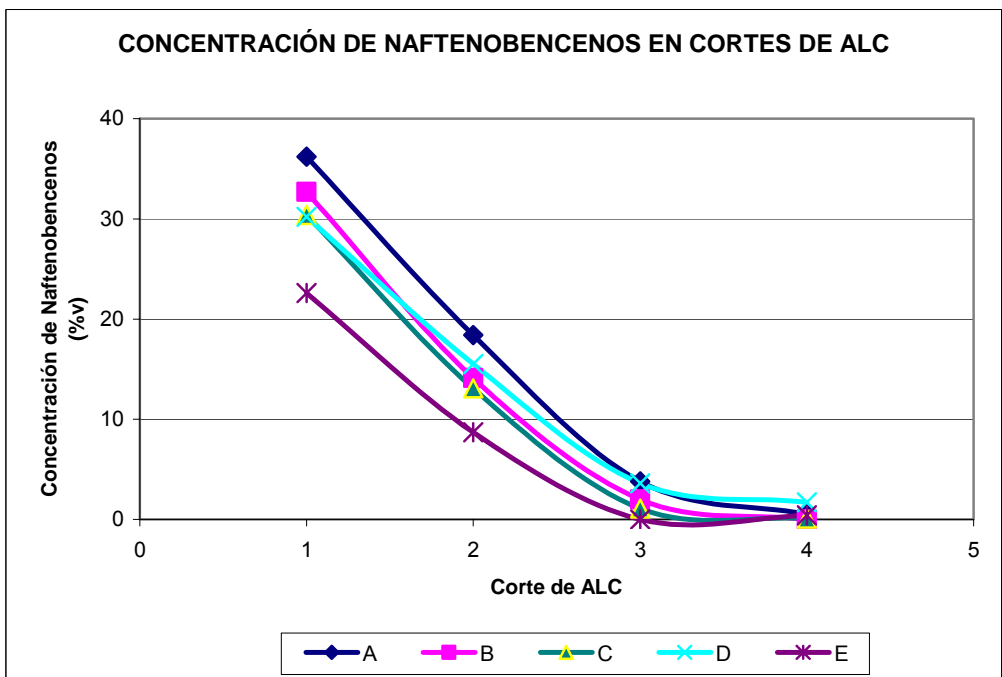


Figura 16. Distribución de la concentración de Naftenobencenos por corte de ALC

Las **figuras 15 y 16** muestran que a medida que aumenta el punto de ebullición la concentración de cada una de estas especies disminuye, al igual que el contenido de monoaromáticos totales. Mientras que la **figura 17** muestra que los cortes 2 de cada ALC son los que poseen la mayor concentración de dinaftenoaromáticos y los cortes 4 poseen el menor contenido de estas especies químicas.

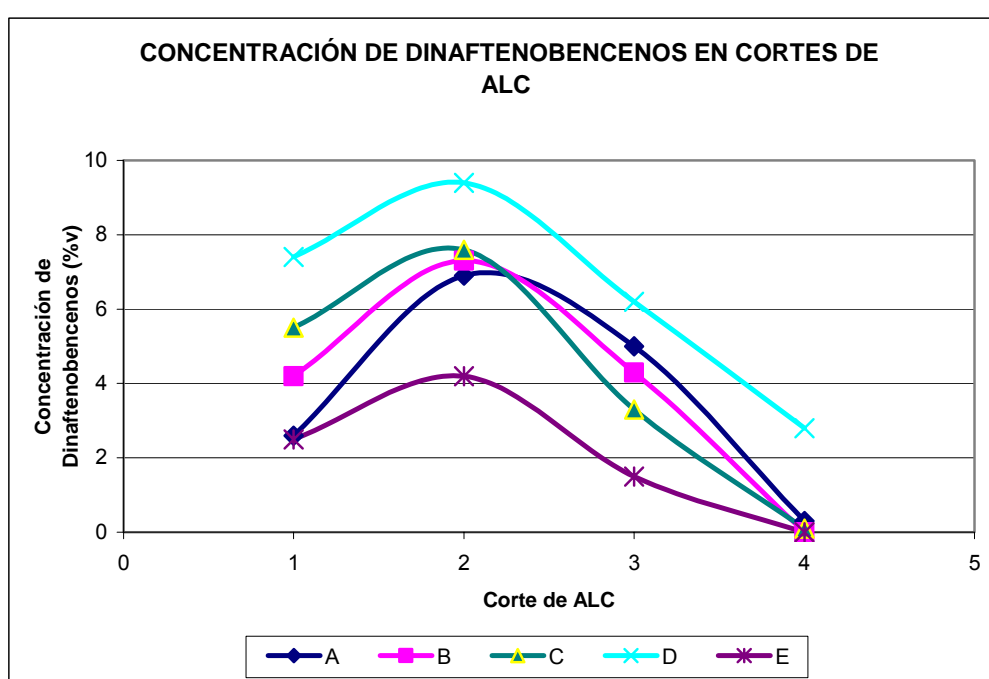


Figura 17. Distribución de la concentración de Dinaftenobencenos por corte de ALC.

Con respecto a los compuestos diaromáticos, su distribución se muestra en la **figura 18**. De acuerdo con la gráfica se puede observar que la mayor concentración de compuestos diaromáticos se encuentra ubicada en el corte 3 es decir, entre 270°C-315°C y las menores concentraciones de estas especies químicas se encuentran dentro de los cortes 1 (PIE-245°C). Algunos de los diaromáticos presentes son los naftalenos, acenaftenos y fluorenos. El comportamiento de cada una de estas especies se muestra en las **figuras 19, 20 y 21** respectivamente.

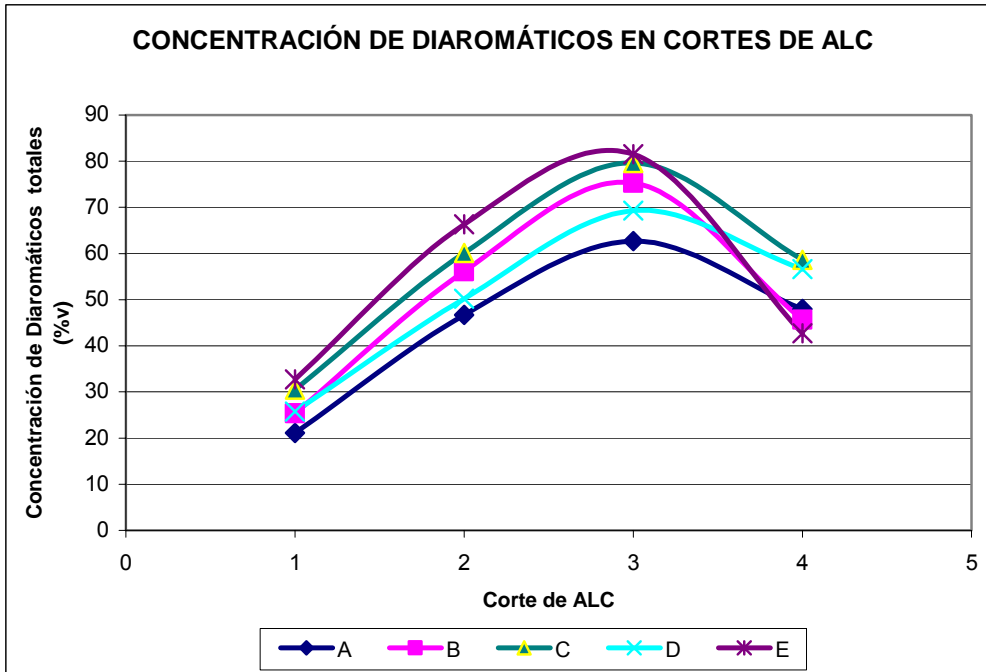


Figura 18. Distribución de la concentración de diaromáticos por corte de ALC.

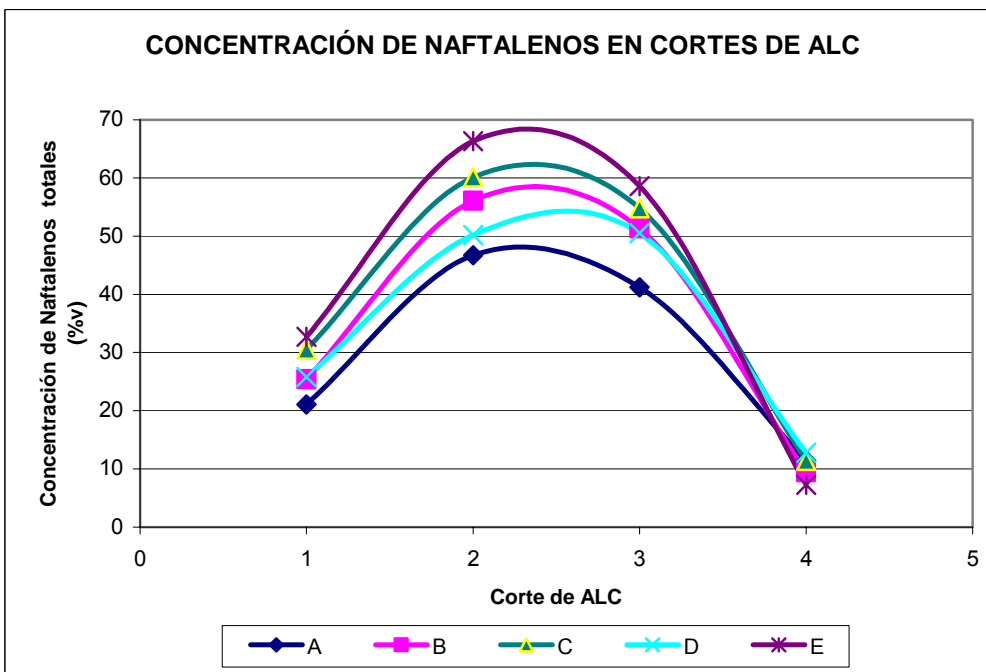


Figura 19. Distribución de la concentración de naftalenos por corte de ALC.

El mayor contenido de naftalenos se encuentra ubicado en los cortes 2 y 3 y el menor contenido de estas especies se muestran dentro de los cortes 1 y 4. Con respecto a los acenaftenos y fluorenos las mayores concentraciones se encuentran ubicadas principalmente en los cortes 3 y 4, mientras que en los cortes 1 y 2 su concentración es casi nula.

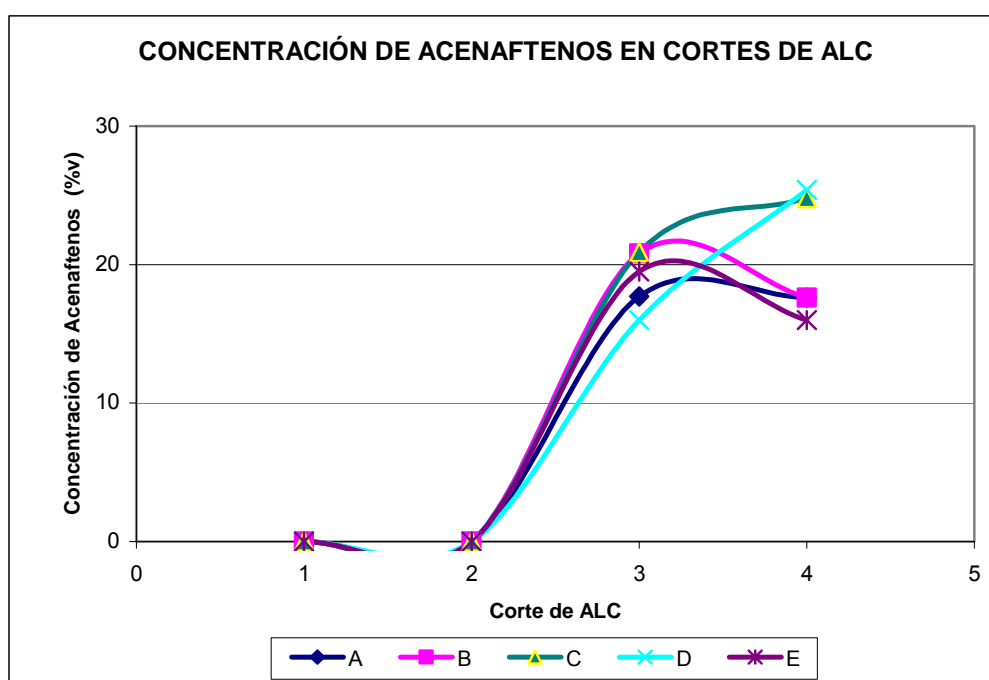


Figura 20. Distribución de la concentración de acenaftenos por corte de ALC.

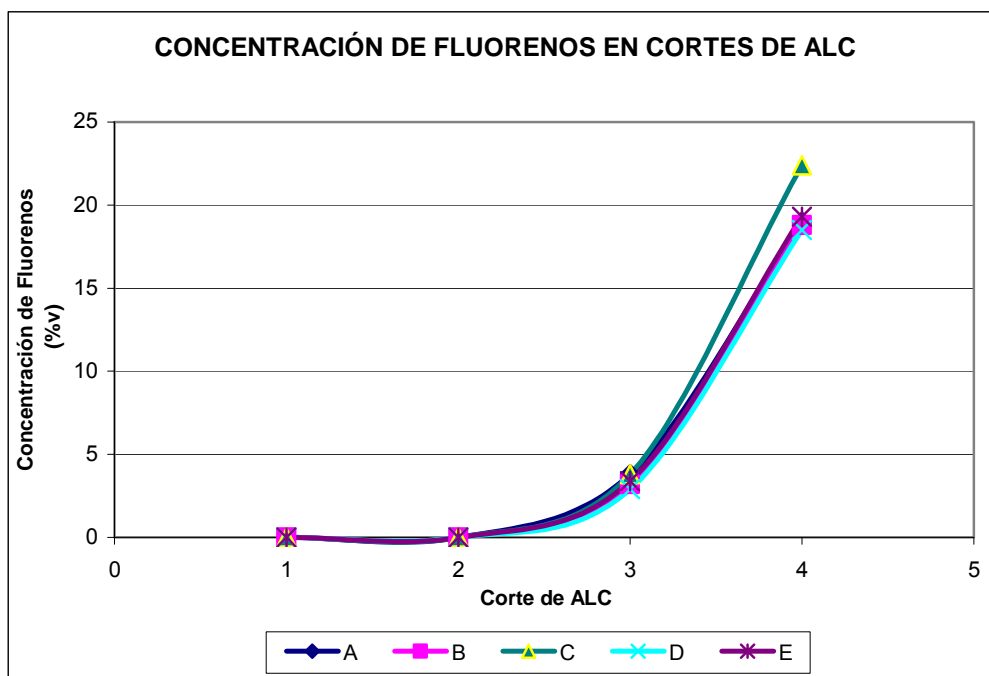


Figura 21. Distribución de la concentración de fluorenos por corte de ALC

Con respecto a los compuestos triaromáticos, su distribución se muestra en la **figura 22**. De acuerdo con la gráfica se puede establecer que la mayor concentración de compuestos triaromáticos se encuentra en el corte 4. Mientras que los cortes 1, 2, 3 muestran concentraciones de estas especies casi nulas. Dentro de los triaromáticos encontramos a los fenantrenos. El comportamiento de los fenantrenos se muestra en la **figura 23**. Su distribución es similar a la de los triaromáticos totales, las mayores concentraciones se encuentran en los cortes 4 y en los cortes 1, 2, 3 las concentraciones son cercanas a cero.

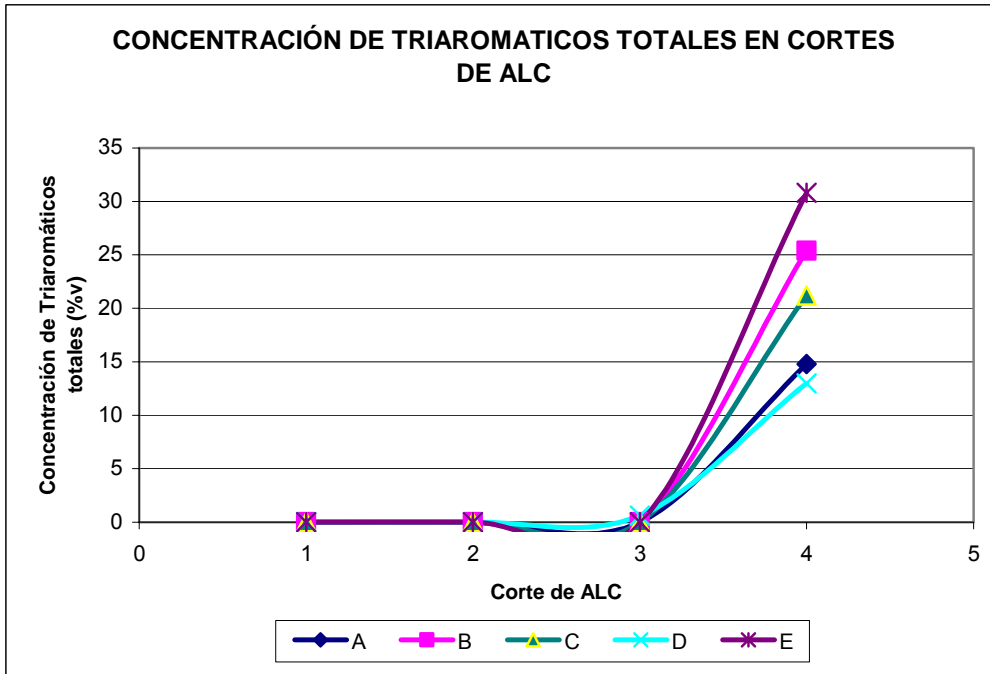


Figura 22. Distribución de la concentración de triaromáticos totales por corte de ALC.

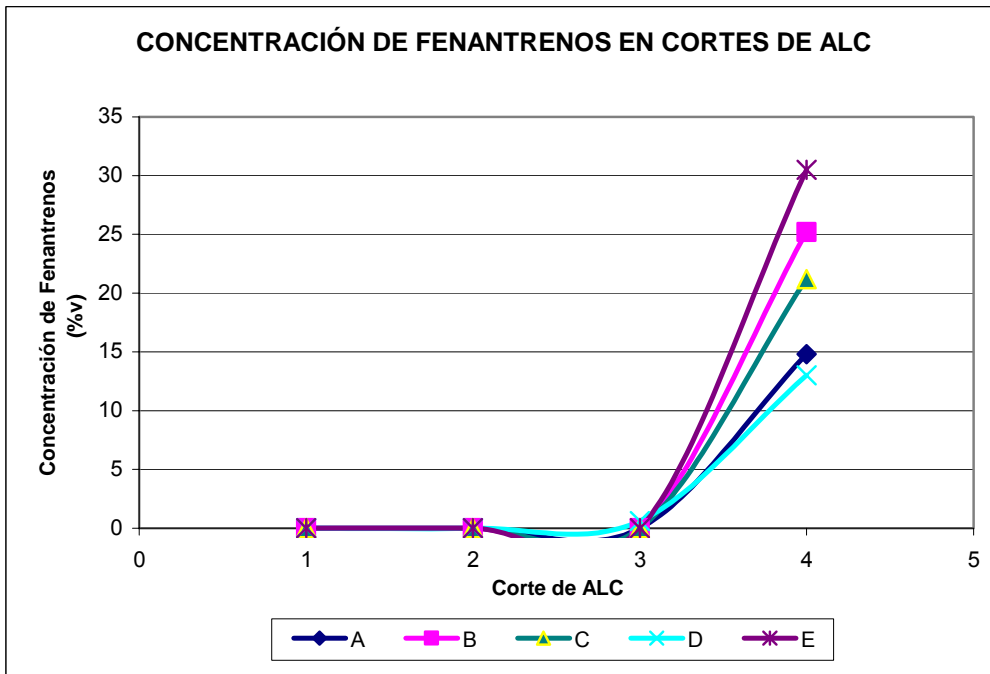


Figura 23. Distribución de la concentración de fenantrenos por corte de ALC.

La concentración en volumen de compuestos tetraromáticos dentro de cada corte es muy pequeña, solamente se puede observar una pequeña cantidad de tetraromáticos correspondiente a los pirenos en los cortes 4 para los ALC identificados con las letras B, D y E.

Todos estos resultados concuerdan con los reportados por Laredo et al.,^[29] quienes encontraron que los contenidos de compuestos saturados aumentaban conforme aumenta la temperatura de ebullición. El contenido de compuestos monoaromáticos disminuía conforme aumentaba el punto de ebullición, los compuestos diaromáticos presentaban una distribución con un máximo de concentración aproximadamente a 288°C; y los compuestos poliaromáticos aumentaban conforme aumenta la temperatura de ebullición.

Sin embargo, estos autores anteriormente mencionados no evaluaron el cambio en la concentración de algunas especies químicas específicas de cada grupo de compuestos con respecto a la temperatura de ebullición; lo cual pudo ser posible en este trabajo de investigación usando GC-MS con la combinación del método Robinson.

Por último, se realizó la distribución con respecto a los compuestos tiofénicos dentro de cada corte. Estos resultados se muestran en la **figura 24**. Dentro de los tiofenos podemos encontrar: los benzotiofenos, dibenzotiofenos y los naftobenzotiofenos. En esta investigación se determinó que los contenidos de estos últimos son cero en todos los cortes. Las distribuciones correspondientes a los benzotiofenos y dibenzotiofenos se observan en las **figuras 25 y 26** respectivamente.

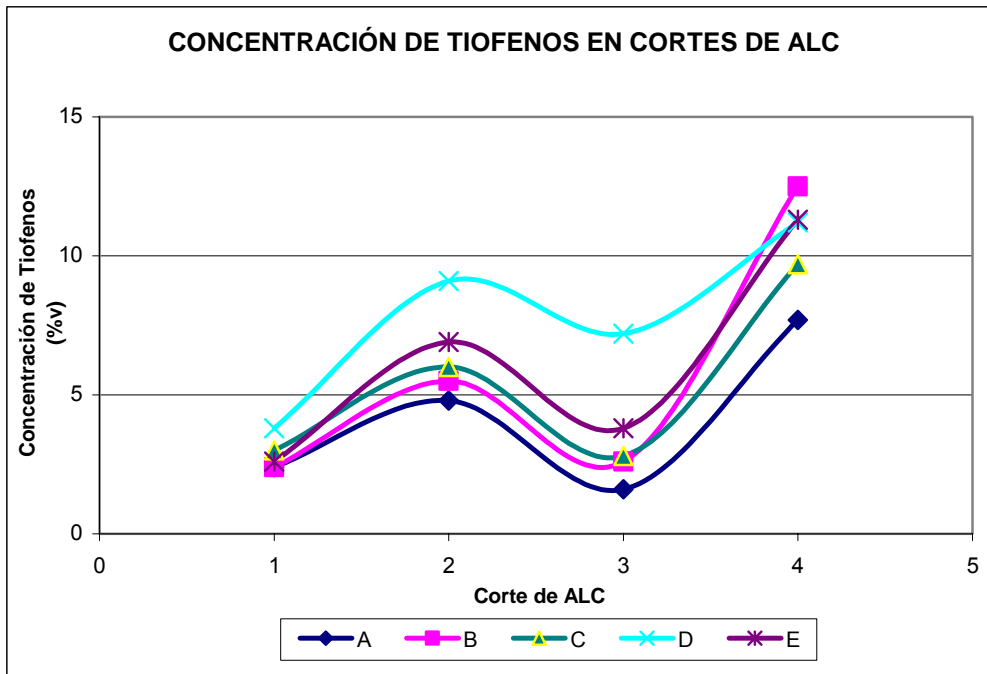


Figura 24. Distribución de la concentración de tiofenos por corte de ALC.

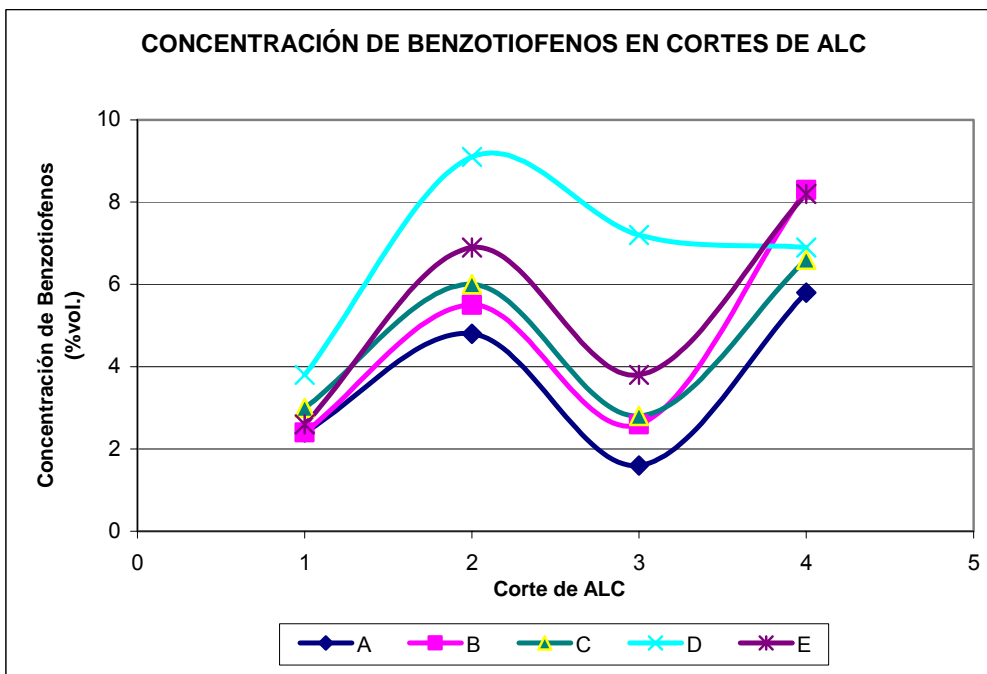


Figura 25. Distribución de la concentración de benzotiofenos por corte de ALC.

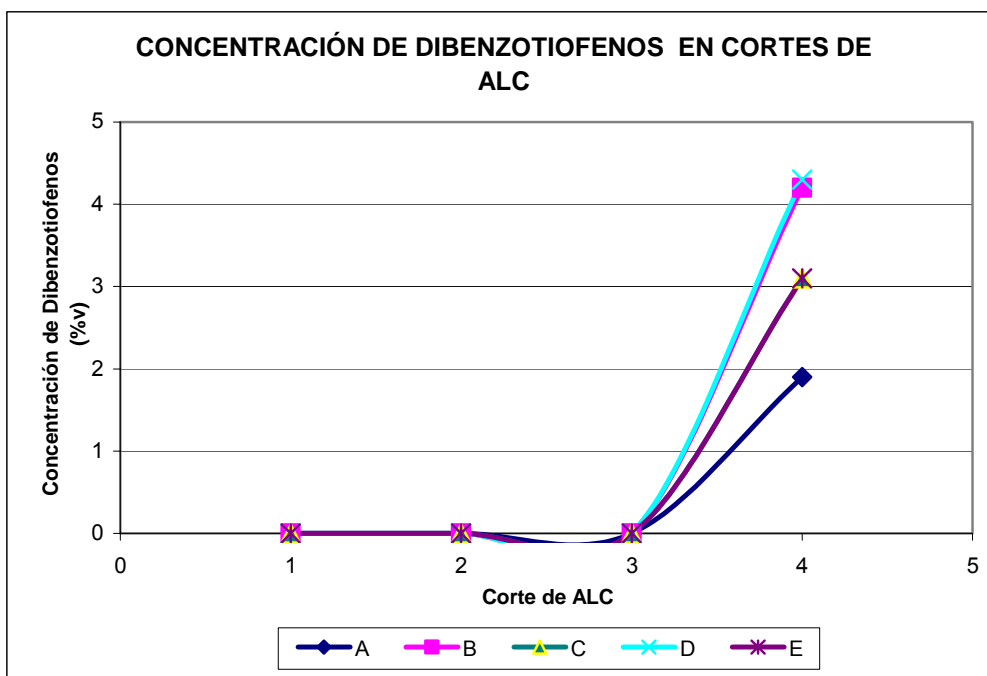


Figura 26. Distribución de la concentración de Dibenzotiofenos por corte de ALC.

Las gráficas muestran que las mayores concentraciones de compuestos tiofénicos (benzotiofenos) se encuentran dentro de los cortes 2 y 4 de cada ALC. Estos resultados a su vez concuerdan con los resultados de azufre total en donde se reportaron los mismos resultados. Los dibenzotiofenos por su parte muestran que los cortes 4 son quienes poseen el mayor contenido de estas especies químicas, mientras que en los cortes 1, 2 y 3 su concentración es muy cercana a cero.

En general, se puede observar que mediante GC-MS fue posible obtener información detallada acerca de la composición química el ALC y su distribución a lo largo de la curva de destilación. A continuación se observa un estudio estadístico preliminar sobre como influyen esos cambios en composición sobre la estabilidad térmica y potencial del diesel.

3.2.4 Resultados de mezclas entre corte de ALC y DB en relación 90:10 %v/v, análisis de la composición química y pruebas de estabilidad.

Con el fin de observar la influencia de grupos de compuestos presentes en los cortes de ALC sobre la estabilidad térmica y potencial del DB se realizaron las mezclas entre cada corte de ALC y el DB en relación 90:10 %v/v. Las 20 muestras se ordenaron en forma decreciente de valores de estabilidad de manera que se obtuvieran dos grupos:

- Mezclas consideradas como estables; es decir que los resultados de estabilidad térmica > 80 %reflectancia y la estabilidad potencial < 0.18.
- Mezclas consideradas como inestables; es decir que los resultados de estabilidad térmica < 80 %reflectancia y la estabilidad potencial > 0.18.

En las **tablas 11 y 12** se pueden apreciar cada uno de los grupos. En este caso una prueba estadística: prueba “t de student” nos permitió comparar la composición química promedio de especies presentes en mezclas estables e inestables con el fin de conocer la influencia de grupos de compuestos específicos sobre la inestabilidad del DB.

Tabla 11. Mezclas entre corte de ALC y DB consideradas como estables.

Número	Mezclas estables	Estabilidad Térmica %Reflec.	Estabilidad Potencial UA
1	DB + 10%ALC D-CORTE 1	90,5	0,06
2	DB + 10%ALC B-CORTE 1	89,0	0,07
3	DB + 10%ALC A-CORTE 1	88,0	0,07
4	DB + 10%ALC A-CORTE 3	87,5	0,16
5	DB + 10%ALC B-CORTE 2	87,5	0,10
6	DB + 10%ALC D-CORTE 2	87,0	0,12
7	DB + 10%ALC E-CORTE 2	87,0	0,09
8	DB + 10%ALC A-CORTE 2	86,5	0,10
9	DB + 10%ALC C-CORTE 1	84,5	0,08
10	DB + 10%ALC E-CORTE 1	84,5	0,06
11	DB + 10%ALC C-CORTE 2	83,0	0,11
12	DB + 10%ALC E-CORTE 3	81,0	0,15

Tabla 12. Mezclas entre corte de ALC y DB consideradas como inestables.

Número	Mezclas inestables	Estabilidad Térmica %Reflec.	Estabilidad Potencial UA
13	DB + 10%ALC D-CORTE 3	79,0	0,18
14	DB + 10%ALC B-CORTE 3	77,5	0,19
15	DB + 10%ALC C-CORTE 3	72,0	0,19
16	DB + 10%ALC A-CORTE 4	58,0	0,49
17	DB + 10%ALC C-CORTE 4	56,5	0,28
18	DB + 10%ALC B-CORTE 4	50,0	0,38
19	DB + 10%ALC E-CORTE 4	47,5	0,42
20	DB + 10%ALC D-CORTE 4	47,0	0,33

La hipótesis estadística que se plantea para este caso particular corresponde a la hipótesis nula.

Hipótesis Nula H_0

El valor promedio calculado para cada tipo de compuestos en combustibles estables no será considerablemente diferente a los valores promedios calculados para el mismo tipo de compuestos en combustibles inestables para un nivel de significancia de $\alpha=0.1$.

Las tablas con toda la información estadística para cada tipo de compuestos se observan a continuación:

La **tabla 13** muestra los resultados estadísticos de los compuestos saturados (parafinas, monocicloparafinas, diciticloparafinas y tricicloparafinas) para las mezclas estables e inestables. La hipótesis nula en este caso es rechazada ya que los valores calculados de t en todos los casos superan al valor encontrado en las tablas. Esto quiere decir que existe una diferencia significativa entre los compuestos saturados para este tipo de mezclas. De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que los compuestos saturados son mayores en muestras estables que en muestras inestables.

Tabla 13. Información estadística de compuestos saturados^a

COMPOSICIÓN	Estables			Inestables			Valor t
	Promedio X_1	Varianza S_1^2	Desv. Est. S_1	Promedio X_2	Varianza X_2^2	Desv. Est S_2	
Parafinas	12.9	0,1	0.3	11.8	0.2	0.4	6.56
Monocicloparafinas	9.4	0.1	0.3	8.6	0.1	0.3	5.32
Dicicloparafinas	12.6	0.2	0.5	11.9	0.1	0.3	3.49
Tricicloparafinas	13.3	0.1	0.3	12.8	0.3	0.5	3.20
Saturados Totales	48.15	0.96	0.98	45.08	1.53	1.24	6.20

^a Cuando $n_1=12$ y $n_2=8$, los grados de libertad (df)=18, entonces el valor $t=1.734$ para un $\alpha=0.1$.

A su vez, la **tabla 14** muestra los resultados estadísticos de los compuestos monoaromáticos para las mezclas estables e inestables. La hipótesis nula en este caso también es rechazada ya que los valores calculados de t en todos los casos superan al valor encontrado en las tablas. Esto quiere decir que también existe una diferencia significativa entre los compuestos monoaromáticos para las muestras y que el contenido de monoaromáticos es mayor en muestras estables que inestables.

Tabla 14. Información estadística de compuestos monoaromáticos^a

COMPOSICIÓN	Estables			Inestables			Valor t
	Promedio X_1	Varianza S_1^2	Desv. Est S_1	Promedio X_2	Varianza X_2^2	Desv. Est S_2	
Bencenos	6.3	1.6	1.3	4.5	0.1	0.3	3.83
Naftenobencenos	9.3	1.6	1.3	6.9	0.1	0.3	5.27
Dinaftenobencenos	7.1	0.1	0.3	6.6	0.2	0.4	3.13
Monoaromáticos	22.63	5.17	2.27	18.01	0.83	0.91	5.42

^a Cuando $n_1=12$ y $n_2=8$, los grados de libertad (df)=18, entonces el valor $t=1.734$ para un $\alpha=0.1$.

La **tabla 15** muestra los resultados estadísticos de los compuestos diaromáticos para mezclas estables e inestables. La hipótesis nula en este caso es aceptada para los naftalenos ya que el valor calculado de t (1.44) en este caso se encuentra

por debajo del valor encontrado en las tablas. Esto quiere decir que no existe una diferencia significativa entre los naftalenos para este tipo de muestras. Sin embargo teniendo en cuenta los resultados proporcionados por los otros tipos de compuestos diaromáticos, la hipótesis nula se rechaza concluyendo que existe una diferencia significativa con respecto a los diaromáticos totales para las mezclas; es decir el contenido total de compuestos diaromáticos es mayor en mezclas inestables que en mezclas estables.

Tabla 15. Información estadística de compuestos diaromáticos^a

COMPOSICIÓN	Estables			Inestables			Valor t
	Promedio X_1	Varianza S_1^2	Desv. Est S_1	Promedio X_2	Varianza X_2^2	Desv. Est S_2	
Naftalenos	13.6	6.4	2.5	11.6	13.9	3.7	1.44
Acenaftenos	3.6	0.8	0.9	7.2	0.4	0.6	-9.81
Fluorenos	4.6	0.1	0.3	6.9	2.6	1.6	-4.86
Diaromáticos	21.71	7.78	2.79	25.58	4.85	2.20	-3.29

^a Cuando $n_1=12$ y $n_2=8$, los grados de libertad (df)=18, entonces el valor $t=1.734$ para un $\alpha=0.1$.

La **tabla 16** muestra los resultados estadísticos de los compuestos triaromáticos para mezclas estables e inestables. La hipótesis nula en este caso es rechazada también ya que los valores calculados en este caso (valor absoluto) se encuentran por debajo del valor encontrado en las tablas. Esto quiere decir que existe una diferencia significativa entre los compuestos triaromáticos para las muestras estables e inestables. De acuerdo con los resultados de la tabla, se puede concluir que el contenido de compuestos triaromáticos es mayor en mezclas inestables que estables.

Tabla 16. Información estadística de compuestos Triaromáticos^a

COMPOSICIÓN	Estables			Inestables			Valor t
	Promedio X_1	Varianza S_1^2	Desv. Est S_1	Promedio X_2	Varianza X_2^2	Desv. Est S_2	
Fenantrenos	2.3	0.0	0.1	4.7	4.1	2.0	-4.04
Naftenofenantrenos	0.2	0.0	0.2	0.5	0.1	0.3	-2.44
Triaromáticos	2.54	0.05	0.22	5.13	5.13	2.26	-3.98

^a Cuando $n_1=12$ y $n_2=8$, los grados de libertad (df)=18, entonces el valor $t=1.734$ para un $\alpha=0.1$.

Finalmente, la **tabla 17** muestra los resultados estadísticos de los compuestos tiofénicos para mezclas estables e inestables. La hipótesis nula en este caso es aceptada para los benzotiofenos. Esto quiere decir que no existe una diferencia significativa entre los benzotiofenos para las muestras estables e inestables. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados proporcionados para los compuestos tiofénicos totales, se puede observar de la tabla; que la hipótesis nula se rechaza concluyendo que existe una diferencia significativa con respecto a los compuestos tiofénicos para las mezclas estables e inestables; es decir el contenido total de compuestos tiofénicos es mayor en las mezclas inestables, que en muestras estables.

Tabla 17. Información estadística de compuestos Tiofénicos^a

COMPOSICIÓN	Estables			Inestables			Valor t
	Promedio X_1	Varianza S_1^2	Desv. Est. S_1	Promedio X_2	Varianza X_2^2	Desv. Est S_2	
Benzotiofenos	3.4	0.3	0.6	3.8	0.1	0.2	-1.65
Dibenzotiofenos	0.9	0.1	0.3	1.5	1.1	1.1	-1.88
Comp. Tiofénicos	4.38	0.33	0.58	5.3	1.30	1.14	-2.47

^a Cuando $n_1=12$ y $n_2=8$, los grados de libertad (df)=18, entonces el valor $t=1.734$ para un $\alpha=0.1$.

En conclusión, se puede deducir del anterior análisis estadístico que los compuestos saturados y monoaromáticos son mayores en las muestras estables, es decir ellos no influyen sobre la inestabilidad del DB, mientras que los diaromáticos, triaromáticos y compuestos tiofénicos son mayores en mezclas inestables, es decir que estos compuestos influyen sobre la inestabilidad del DB.

Adicionalmente, en la **tabla 12** se puede apreciar que los resultados de estabilidad de las mezclas del DB con los cortes 4 de cada ALC reportan los valores más bajos de estabilidad térmica y más altos de estabilidad potencial. Esto permite concluir que el corte que más impacta sobre la estabilidad del DB corresponde al corte 4 del ALC, lo cual nos lleva a proponer la eliminación de este corte (315°C-PFE) con el fin de evaluar la estabilidad de la mezcla: DB con el corte reconstruido de ALC (PIE-315°C).

3.2.5 Mezclas DB y corte reconstruido de ALC (PIE-315°C).

Las mezclas realizadas muestran que al incorporar hasta un 20% de ALC (PIE-315°C) en el DB los valores de estabilidad térmica se encuentran por encima del 88 %Reflectancia (ver **figura 27**). Sin embargo aunque los valores de estabilidad muestran que las mezclas pueden ser consideradas estables térmicamente, por contenido de azufre que es una especificación de calidad exigida para la venta del combustible, los resultados arrojan datos en los que estas mezclas superan el valor de 0.35% peso como se puede apreciar en la **figura 28**.

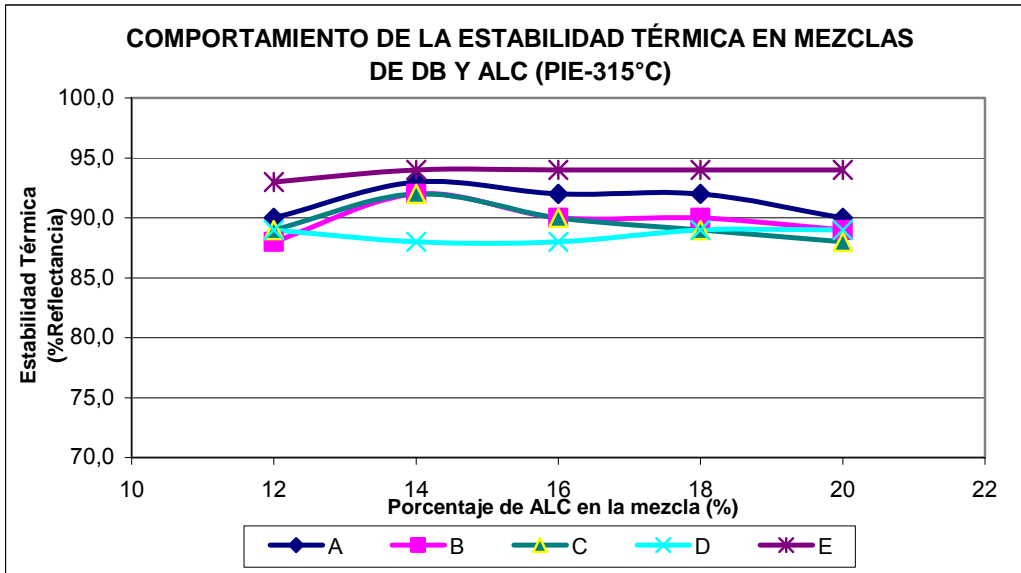


Figura 27. Resultados de Estabilidad Térmica de mezclas de DB y ALC (PIE-315°C)

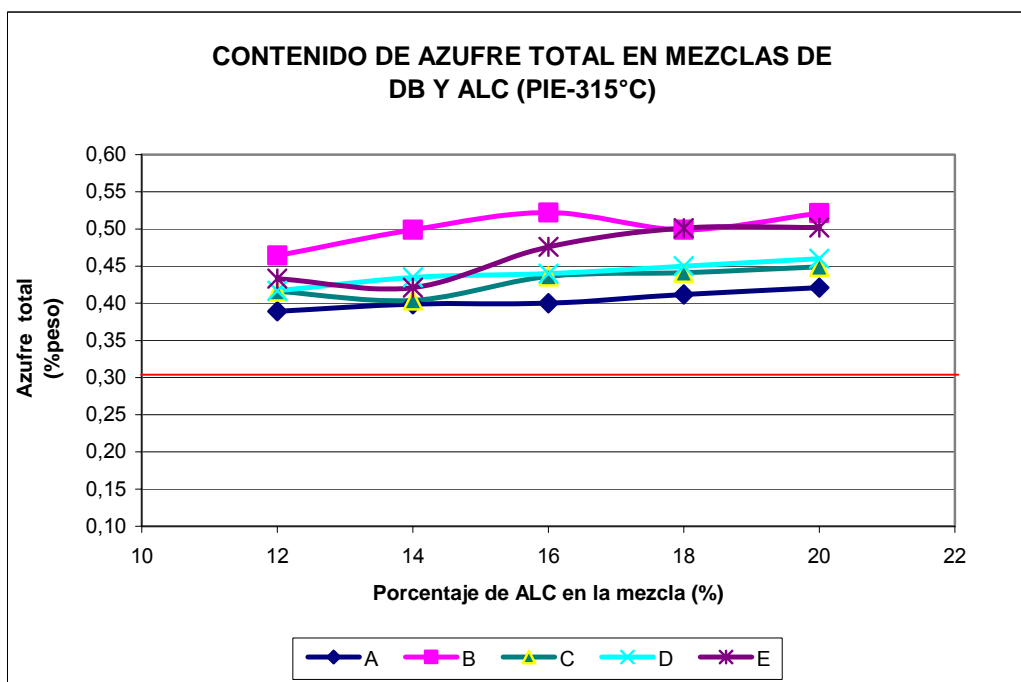


Figura 28. Resultados de Azufre Total de mezclas DB y ALC.

Los resultados de estabilidad potencial para estas mezclas han sido omitidos de los datos por su baja calidad. Dentro de estos resultados es claro que aún existen falencias en cuanto a la aplicación de la técnica analítica. (Ver **anexo (3)**)

En conclusión, se puede deducir que al eliminar el corte 4 del ALC en la mezcla con el DB se observan buenos resultados de estabilidad térmica. Sin embargo, estas mezclas superan la cantidad máxima de contenido de azufre permitida en el diesel por especificación (0.3 %peso).

3.2.6 Ajuste de los datos a una correlación matemática

Para determinar más claramente la influencia que ejercen todas estas especies químicas determinadas por GC-MS para cada una de las mezclas que se prepararon en la primera etapa de la investigación sobre la estabilidad térmica y potencial se procede al desarrollo de correlaciones matemáticas que permitan interpretar estos resultados. El modelo matemático que mostró los mejores resultados para relacionar la estabilidad térmica con la composición química corresponde a un modelo de regresión lineal multivariable de primer orden.

Mediante un algoritmo de regresión PLS, y empleando el programa de análisis multivariado "THE UNSCRAMBLER" ^[38] Versión 9.7 (CAMO), se evaluó el potencial de la composición química para predecir la estabilidad tanto térmica como potencial del diesel. La herramienta PLS del programa, es un método de modelado multilineal donde la información de los datos X originales, es decir la composición química para este caso particular es proyectada sobre un número de variables, llamadas componentes PLS. Los datos Y, en este caso estabilidad medida experimentalmente, son usados en la estimación de variables para asegurar que el primer componente es aquel más relevante para predecir las variables Y.

El modelo que describe esta relación corresponde al que se muestra en la **ecuación (1)**

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7 + \beta_8 X_8 + \beta_9 X_9 + \beta_{10} X_{10} + \beta_{11} X_{11} + \beta_{12} X_{12} \quad (1)$$

Donde:

Y → Estabilidad (variable dependiente)

β → Parámetros del modelo.

X → Composición química (variables independientes)

La matriz experimental usada para la obtención del modelo de regresión lineal multivariable, estaba conformada por un total de 50 muestras. De las cuales 20 corresponden al DB con el 10 %v/v de cada corte de ALC; 5 a las mezclas entre el DB y el 10%v/v de ALC sin cortar (ver **tabla 18**) y 25 corresponden a las mezclas entre el DB y el corte reconstruido de ALC (PIE-315°C) hasta un 20%v/v (ver **tabla 19**). De éste conjunto de muestras se tomaron 30 de ellas para la determinación de los parámetros del modelo estadístico y 20 seleccionadas aleatoriamente para la validación del mismo.

Tabla 18. Matriz de datos experimentales para calibración y validación del modelo de primer orden

Número de muestra	Mezclas	Estabilidad Térmica medida experimentalmente (%Reflectancia)
1	DB + 10%ALC A-corte 1	88,0
2	DB + 10%ALC A-corte 2	86,5
3	DB + 10%ALC A-corte 3	87,5
4	DB + 10%ALC A-corte 4	58,0
5	DB + 10%ALC B-corte 1	89,0
6	DB + 10%ALC B-corte 2	87,5
7	DB + 10%ALC B-corte 3	77,5
8	DB + 10%ALC B-corte 4	50,0
9	DB + 10%ALC C-corte 1	84,5
10	DB + 10%ALC C-corte 2	83,0
11	DB + 10%ALC C-corte 3	72,0
12	DB + 10%ALC C-corte 4	56,5
13	DB + 10%ALC D-corte 1	90,5
14	DB + 10%ALC D-corte 2	87,0
15	DB + 10%ALC D-corte 3	79,0
16	DB + 10%ALC D-corte 4	47,0
17	DB + 10%ALC E-corte 1	84,5
18	DB + 10%ALC E-corte 2	87,0
19	DB + 10%ALC E-corte 3	81,0
20	DB + 10%ALC E-corte 4	47,5
21	DB + 10%ALC A sin cortar	85,0
22	DB + 10%ALC B sin cortar	71,0
23	DB + 10%ALC C sin cortar	77,0
24	DB + 10%ALC D sin cortar	74,0
25	DB + 10%ALC E sin cortar	73,0

Tabla 19. Matriz de datos experimentales para calibración y validación del modelo de primer orden

Número de muestra	Mezclas	Estabilidad Térmica medida experimentalmente (%Reflectancia)
26	DB + 12%ALC A (1-3)	90,0
27	DB + 14%ALC A (1-3)	93,0
28	DB + 16%ALC A (1-3)	92,0
29	DB + 18%ALC A (1-3)	92,0
30	DB + 20%ALC A (1-3)	90,0
31	DB + 12%ALC B (1-3)	89,0
32	DB + 14%ALC B (1-3)	92,0
33	DB + 16%ALC B (1-3)	90,0
34	DB + 18%ALC B (1-3)	89,0
35	DB + 20%ALC B (1-3)	88,0
36	DB + 12%ALC C (1-3)	89,0
37	DB + 14%ALC C (1-3)	88,0
38	DB + 16%ALC C (1-3)	88,0
39	DB + 18%ALC C (1-3)	89,0
40	DB + 20%ALC C (1-3)	89,0
41	DB + 12%ALC D (1-3)	88,0
42	DB + 14%ALC D (1-3)	92,0
43	DB + 16%ALC D (1-3)	90,0
44	DB + 18%ALC D (1-3)	90,0
45	DB + 20%ALC D (1-3)	89,0
46	DB + 12%ALC E (1-3)	93,0
47	DB + 14%ALC E (1-3)	94,0
48	DB + 16%ALC E (1-3)	94,0
49	DB + 18%ALC E (1-3)	94,0
50	DB + 20%ALC E (1-3)	94,0

Los resultados estadísticos arrojados para este modelo de regresión lineal múltiple que predice la estabilidad térmica en función de la concentración de especies químicas se muestran en la **figura 29**. En la figura se puede apreciar una gráfica de correlación entre los valores medidos de estabilidad y los valores predichos por el modelo. La línea de color rojo representa el “Límite de estabilidad” con la cual se muestra que los resultados por debajo de 70 %Reflectancia pueden ser definidos como inestables térmicamente y por encima de este valor, se pueden definir como estables térmicamente. Sin embargo, es necesario aclarar que la norma ASTM D6468 ^[32], clasifica como regulares los valores de estabilidad térmica que se encuentran entre el 70-80 %Reflectancia. De esta matriz de datos

experimentales se concluye que las mezclas que muestran los valores más bajos de estabilidad corresponden a las mezclas entre el DB y el corte 4 de cada ALC. El error estándar de calibración del modelo corresponde a 3.055, este valor es una medida de la desviación estándar de los residuales obtenidos por la diferencia entre los valores observados y predichos por el modelo para las muestras de calibración.

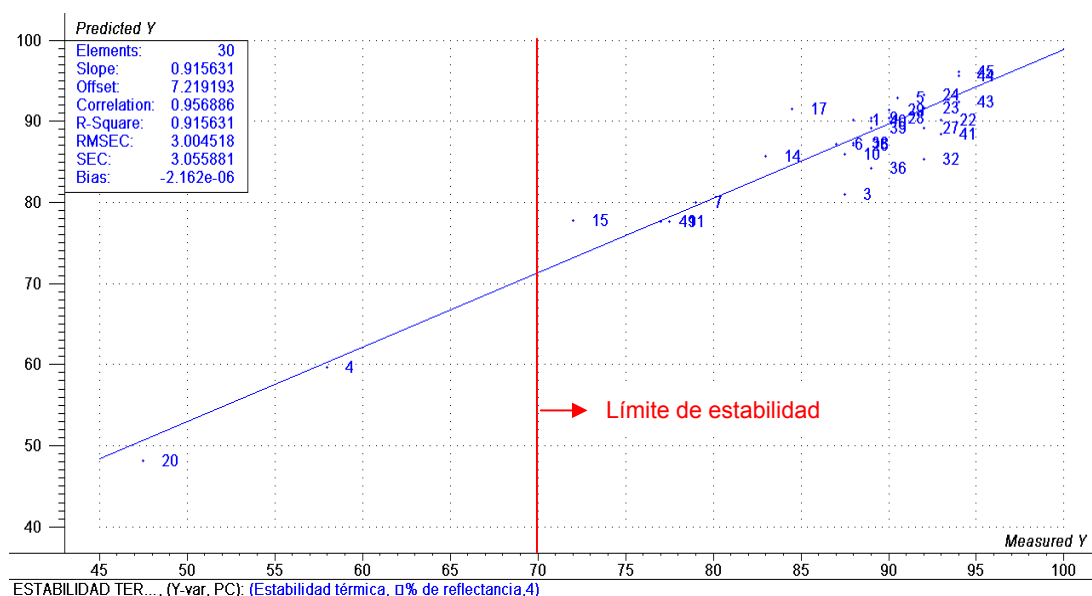


Figura 29. Gráfica de correlación entre los datos medidos de estabilidad térmica y datos calculados.

En la **figura 30** se puede apreciar que los valores predichos por el modelo propuesto y los valores medidos experimentalmente están muy cercanos entre sí, lo que demuestra el buen desempeño del modelo de regresión lineal múltiple. Esta gráfica corresponde a la distribución de residuales donde se observa un comportamiento aleatorio para las 50 muestras, lo cual reafirma el adecuado desempeño del modelo.

Los números en color rojo corresponden a las muestras usadas para la validación del modelo propuesto, mientras que las de color azul corresponden a las mezclas usadas en la calibración del modelo de regresión lineal.

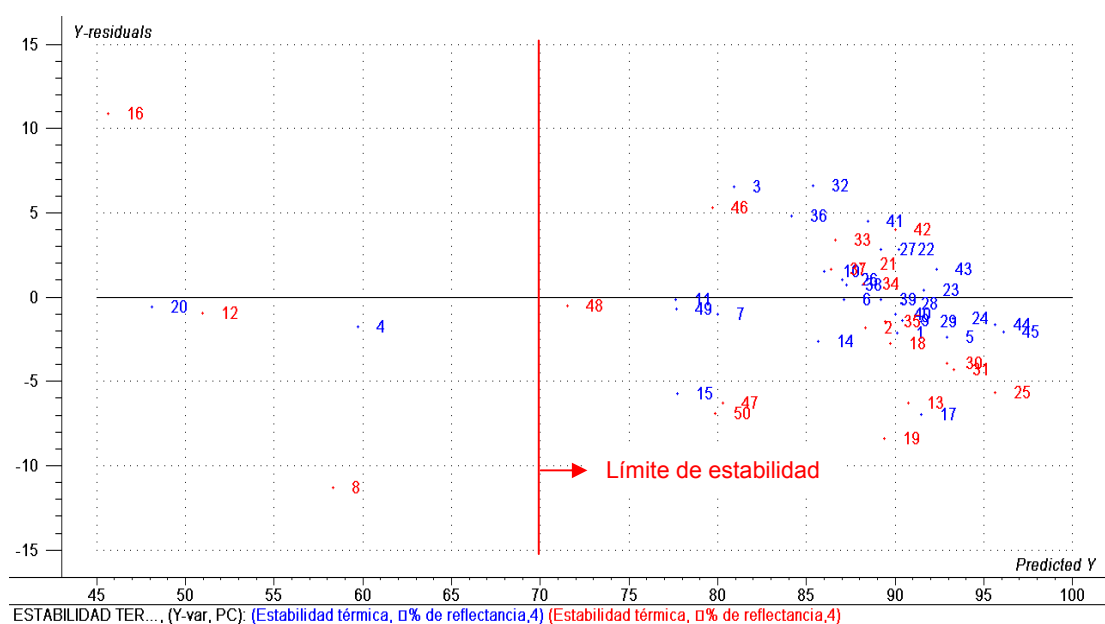


Figura 30. Distribución de residuales de las muestras de validación y calibración del modelo para la predicción de la estabilidad térmica.

Adicionalmente, en esta gráfica se observa que la mayor parte de los residuales de las muestras se encuentran dentro del 10%, solamente en dos casos particulares con las muestras 8 y 16, se supera este valor. Esto muestra que a pesar del buen desempeño del modelo de regresión lineal empleado para predecir la estabilidad térmica en función de la concentración de especies químicas, es necesario ampliar la base de datos con muestras inestables térmicamente con el fin de ajustar un poco más los parámetros del modelo y reducir los residuales para este tipo de muestras.

Para este modelo de regresión lineal múltiple se encontraron los siguientes valores de cada uno de los coeficientes de regresión β . En la **tabla 20** se pueden apreciar los datos.

Tabla 20. Valores de los coeficientes de regresión del modelo.

Parámetro	Variable	X	Valor
β_0	Término independiente		61,176
β_1	Nitrógeno Total	X1	-0,160
β_3	Saturados	X2	3,40E-02
β_3	Bencenos	X3	0,985
β_4	Naftenobencenos	X4	1,609
β_5	Dinaftenobencenos	X5	0,466
β_6	Naftalenos	X6	1,397
β_7	Acenaftenos	X7	-1,313
β_8	Fluorenos	X8	-1,315
β_9	Fenantrenos	X9	-1,426
β_{10}	Naftenofenantrenos	X10	1,48E-02
β_{11}	Benzotiofenos	X11	1,32E-02
β_{12}	Dibenzotiofenos	X12	-0,506

La expresión matemática que permite describir el modelo de regresión lineal multivariable para la matriz experimental representada por las 30 muestras realizadas corresponde a la que se observa en la **ecuación (2)**. De esta ecuación se deduce que cinco de los parámetros hallados poseen signo negativo, es decir; que a medida que aumenta su concentración disminuye la estabilidad.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 61.176 - 0.160X_1 + 0.034X_2 + 0.985X_3 + 1.609X_4 + 0.466X_5 \\
 & + 1.397X_6 - 1.313X_7 - 1.315X_8 - 1.426X_9 + 0.0148X_{10} + 0.0132X_{11} \\
 & - 0.506X_{12}
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

De la ecuación se puede establecer el orden de influencia de las especies químicas que ejercen un efecto positivo sobre la variable estabilidad térmica y las especies químicas que ejercen un efecto negativo sobre la misma variable. De esta manera, se deduce que el orden de influencia de las especies químicas que

ejercen un efecto positivo sobre la variable respuesta corresponde a los naftenobencenos> naftalenos> bencenos> dinaftenobencenos> saturados> naftenofenantrenos> benzotiofenos, es decir a medida que aumenta la concentración de estas especies químicas, la estabilidad térmica aumenta. Mientras que las especies que ejercen un efecto negativo sobre la variable respuesta corresponden a los fenantrenos> fluorenos> acenaftenos> dibenzotiofenos> compuestos nitrogenados, lo cual indica que a medida que aumenta la concentración de estas especies químicas, disminuye la estabilidad térmica.

En resumen, se puede apreciar que algunos de los compuestos diaromáticos, triaromáticos, los dibenzotiofenos y compuestos nitrogenados son los que influyen en la inestabilidad térmica para este tipo de mezclas. Estos resultados concuerdan con los encontrados en la literatura donde se reporta que el contenido de algunas especies azufradas se encuentran involucradas en la formación de sedimentos ^[6], sin embargo se puede apreciar que los benzotiofenos tienen un efecto positivo sobre la variable de respuesta con este tipo de mezclas, contrario a lo que se encuentra en la literatura aunque en este caso el parámetro calculado para esta variable es muy pequeño comparado con los otros parámetros, lo cual nos indica que la influencia de estas especies químicas sobre la estabilidad es muy pequeña.

Por otra parte, también se puede apreciar que el contenido de nitrógeno ejerce un efecto negativo sobre la variable respuesta. Estos resultados concuerdan también con los encontrados en la literatura en donde se concluye que los compuestos nitrogenados se encuentran involucrados en la formación de sedimentos y gomas dentro del combustible diesel. ^[30] Esta investigación nos permitió concluir además, que algunas especies aromáticas de mayor peso molecular, como los acenaftenos y fluorenos (diaromáticos) y fenantrenos (triaromáticos) ejercen un efecto negativo

sobre la variable respuesta permitiendo que la estabilidad térmica disminuya a medida que aumenta su concentración.

Para el caso de la correlación matemática que permitiera definir la relación entre la estabilidad potencial Y_2 y la composición química; al incluir las mezclas entre el DB y el ALC (PIE-315°C) dentro de la base de datos para obtener el modelo, no se observa una buena correlación. Si analizamos los resultados de estabilidad potencial para este tipo de mezclas se observan algunos valores negativos medidos y a su vez calculados que provocan errores al incluir estas mezclas dentro del modelo. Esto al parecer puede deberse a errores producidos en la medición de la variable estabilidad potencial. Aún es claramente observada las fallas que se tienen con respecto a la medición de esta técnica. Estos resultados se pueden apreciar en el **anexo (3)**

3.3 ETAPA 2: ALC CON HDT

3.3.1 Caracterización fisicoquímica de cada ALC

En la **tabla 22** se aprecia un cuadro comparativo en cuanto a la composición química de cada ALC antes del HDT y después del HDT. De este cuadro se concluye que después del HDT a condiciones estables de operación el porcentaje de reducción de azufre se encuentra por encima del 80%, el nitrógeno total por su parte muestra reducciones cercanas al 30%, sin embargo este ALC es quien posee el mayor contenido de nitrógeno total. Con respecto al contenido de nitrógeno básico no se puede apreciar una reducción significativa para este tipo de muestras, mientras que respecto a la reducción de especies insaturadas se observan porcentajes de reducción que superan el 70%.

Tabla 22. Cuadro comparativo de la composición química del ALC sin HDT y con HDT

	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT
	A	A	B	B	C	C	D	D	E	E
Azufre Horiba										
%peso	0,71	0,05	1,01	0,18	1,03	0,13	1,32	0,10	1,17	0,12
Número de ácido										
mgKOH/g	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nitrógeno Total										
mg/g	539,9	252,8	1233,4	1000,2	909,5	617,8	820,0	404,7	485,8	264,6
Nitrógeno básico										
%peso	0,012	0,010	0,015	0,014	0,015	0,015	0,012	0,013	0,007	0,006
Número Bromo										
gBr2/100g	8,74	1,48	10,53	1,28	7,98	0,57	2,60	0,57	5,76	1,49
% REDUCCION DE AZUFRE	92,4		82,4		87,3		92,8		89,8	
% REDUCCIÓN DE NITRÓGENO TOTAL	53,2		18,9		32,1		50,6		45,5	
% REDUCCIÓN DE NITRÓGENO BÁSICO	18,7		4,8		-1,3		-11,9		20,3	
%REDUCCION DE ESPECIES INSATURADAS	83,1		87,8		92,9		78,1		74,1	

En conclusión, se puede observar que el HDT del ALC a condiciones estables de operación ($T=330^{\circ}\text{C}$, $P=90$ bar y $\text{LSHV}= 1.36 \text{ h}^{-1}$) permite la remoción de aproximadamente un 80% de especies azufradas, un 30% de nitrógeno total y un 70% de especies insaturadas.

Adicionalmente, se observa un cuadro comparativo de la composición química por familia de compuestos entre los ALC sin HDT y con HDT (ver **tabla 23**). En esta tabla se observa que el contenido de compuestos saturados para todos los ALC después del HDT presenta una disminución aproximadamente entre 18-40%. Por otro lado se observa que el contenido de compuestos monoaromáticos aumenta a más del doble del contenido antes del HDT, mientras que los diaromáticos y triaromáticos disminuyen alrededor del 50%. Adicionalmente, los compuestos tiofénicos muestran una reducción entre el 70-90%.

Tabla 23. Cuadro comparativo de la composición química por familia de especies del ALC sin HDT y con HDT

	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT
	A	A	B	B	C	C	D	D	E	E
Saturados										
%volumen	18,8	15,3	13,7	9,59	9,1	5,7	10,6	6,9	10,9	7,2
Monoaromáticos										
%volumen	29,9	65,4	24,4	66,4	25	61,4	26,4	66,5	22	66,4
Diaromáticos										
%volumen	43,4	16,7	47,4	19,2	55,5	29,7	53,5	24,3	56	23,5
Triaromáticos										
%volumen	3,1	1,2	7,7	3,85	4,9	2,2	2,6	1,3	5,2	2,2
Tiofenos										
%volumen	4,8	1,3	6,1	1	5,5	1	7	1	5,7	0,8
% REDUCCIÓN DE SATURADOS	18,6		30,0		37,4		34,9		33,9	
% AUMENTO DE MONOAROMÁTICOS	-188,8		-247,7		-220,6		-225,5		-279,8	
% REDUCCIÓN DE DIAROMÁTICOS	61,5		59,5		46,5		54,6		58,0	
% REDUCCIÓN DE TRIAROMÁTICOS	61,3		50,0		55,1		50,0		57,7	
% REDUCCIÓN DE TIOFENOS	72,9		83,6		81,8		85,7		86,0	

Además, también se obtuvieron los resultados de la estabilidad térmica para las mezclas entre el 10% de ALC completo y el DB. Como se puede observar en la **tabla 24** todas las mezclas preparadas con el ALC HDT muestran resultados de estabilidad térmica superior al 90 %reflectancia. Se observa que antes del HDT del ALC las mezclas de los ALC B, C, D, E con el DB reportan resultados de estabilidad térmica regulares.

Tabla 24. Cuadro comparativo de los resultados de estabilidad térmica de mezclas entre el DB y el ALC completo antes y después del HDT

	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT	sin HDT	HDT
	A	A	B	B	C	C	D	D	E	E
Estabilidad térmica										
% reflectancia										
DB +10% ALC corte completo	85,0	98,0	71,0	91,0	77,0	96,0	74,0	96,0	73,0	97,0

3.3.2 Caracterización fisicoquímica de cortes de ALC HDT y comparación con cortes de ALC sin HDT

Se puede apreciar en la **figura 31** la distribución de los compuestos saturados a lo largo de la curva de destilación para cada corte de ALC sin HDT y con HDT. Es clara la tendencia que los cortes 1, 2, 3 de cada ALC muestran una reducción de compuestos saturados, mientras que el corte 4 muestra en algunos casos una reducción y en otros un aumento. Esto puede deberse a la obtención de cada uno de los cortes de ALC, a pesar de que las temperaturas de corte fueron las mismas, los rendimientos de cada uno de estos cortes variaron en algunos casos debido al cambio de la unidad de destilación y por ende estos cambios observados en el corte 4 con respecto a la composición química.

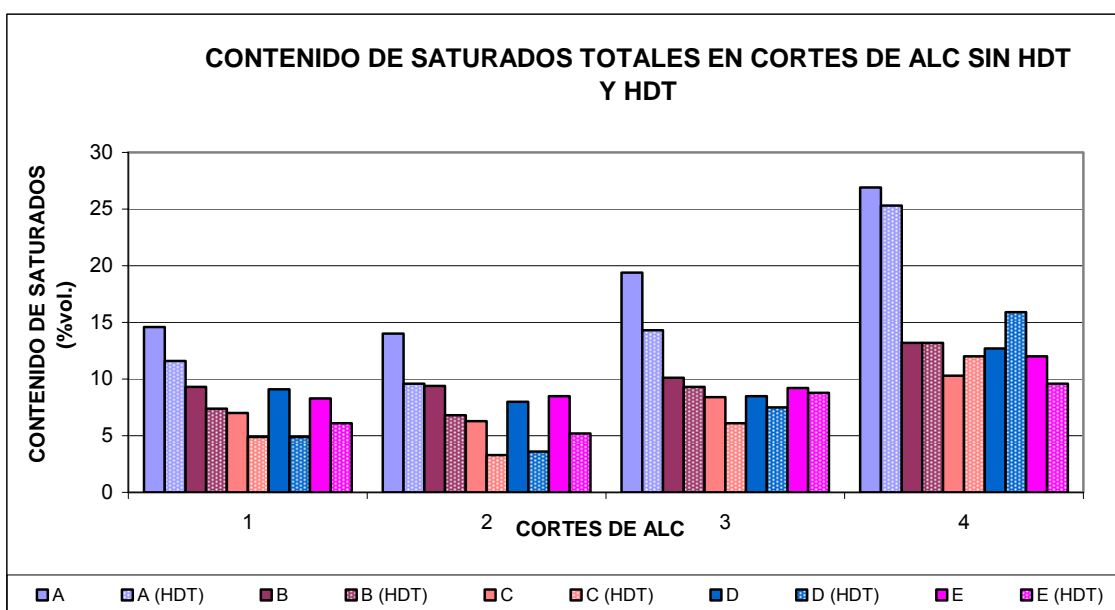


Figura 31. Distribución del contenido de saturados totales por cortes de ALC sin HDT y con HDT.

La **figura 32** por su parte, muestra la distribución de los compuestos monoaromáticos a lo largo de la curva de destilación para cada corte de ALC sin HDT e HDT. Es clara la tendencia que en todos los cortes 1, 2, 3 y 4 de cada ALC HDT se observa un aumento en la concentración de estas especies químicas con respecto al ALC sin HDT. Esto es debido a que durante el HDT existe la hidrogenación de aromáticos con mayor número de anillos fusionados (dos, tres, cuatro+), permitiendo de esta manera disminuir el número de anillos aromáticos en la molécula (un anillo aromático).

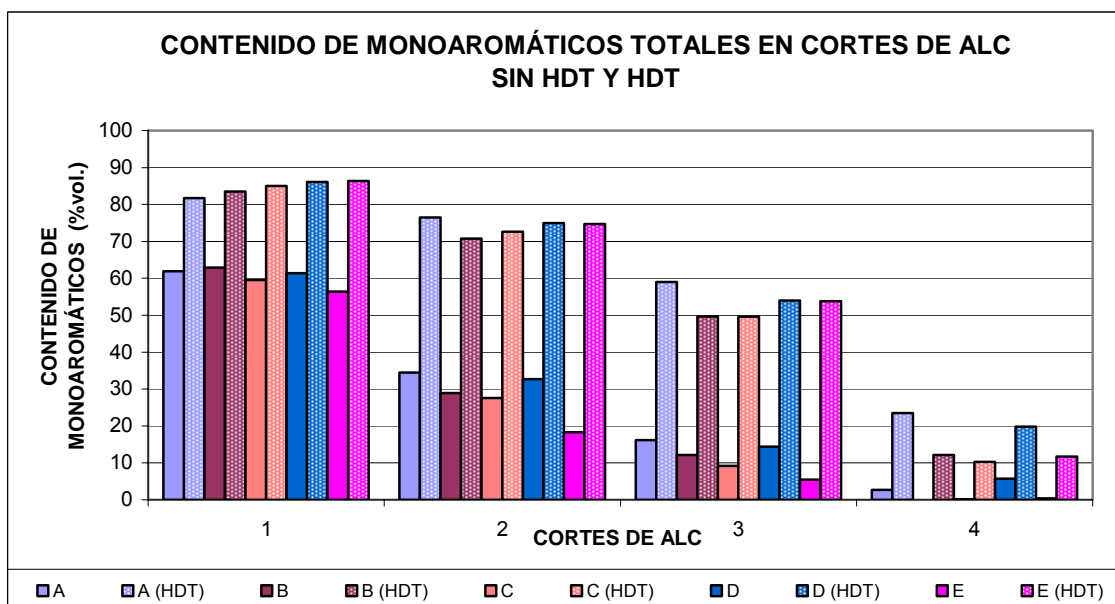


Figura 32. Distribución del contenido de monoaromáticos por cortes de ALC sin HDT y con HDT.

La **figura 33**, muestra la distribución de los compuestos diaromáticos a lo largo de la curva de destilación para cada corte de ALC sin HDT e HDT. Es clara la tendencia que en todos los cortes 1, 2, 3 y 4 de cada ALC HDT se observa una disminución en la concentración de estas especies químicas con respecto al ALC sin HDT. Sin embargo a pesar de que se observa una disminución en la

concentración de estas especies químicas, la mayor concentración de estas especies continúa ubicada sobre los cortes 3 y 4 de cada ALC.

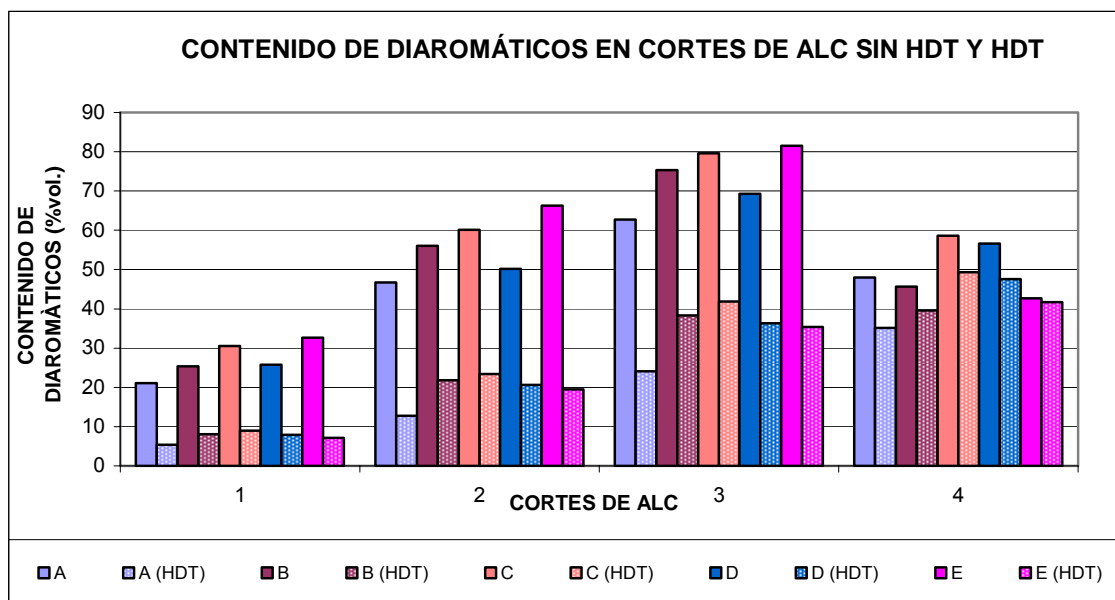


Figura 33. Distribución del contenido de diaromáticos por cortes de ALC sin HDT y con HDT.

La **figura 34**, muestra la distribución de los compuestos triaromáticos a lo largo de la curva de destilación. En la gráfica se observa que la concentración de estas especies en los cortes 1 y 2 son cero antes y después del HDT, mientras que los cortes 3 muestran concentraciones menores al 5% de estas especies químicas y en los cortes 4 es clara la disminución de estas especies después del HDT. Esa disminución significativa en los cortes 4 es debido a la hidrogenación de aromáticos con mayor contenido de anillos fusionados en la conversión de monoaromáticos.

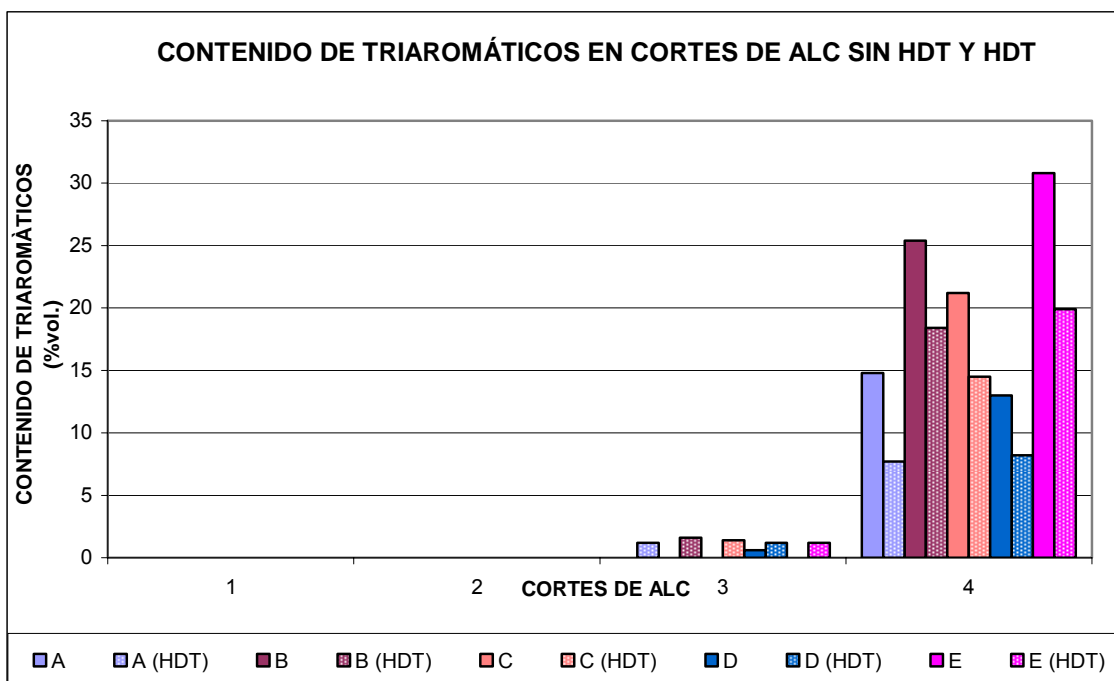


Figura 34. Distribución del contenido de Triaromáticos por cortes de ALC sin HDT y con HDT.

La figura 35, muestra la distribución de los compuestos tiofénicos a lo largo de la curva de destilación. En la gráfica se observa que la concentración de estas especies en los cortes 1, 2 y 3 disminuye significativamente después del HDT, mientras que en los cortes 4 se observa una disminución en algunos ALC y en otros un leve aumento, lo cual puede ser debido a los rendimientos de los cortes obtenidos en las unidades de destilación antes y después del HDT. La mayor concentración de estas especies químicas se siguen observando sobre el corte 4.

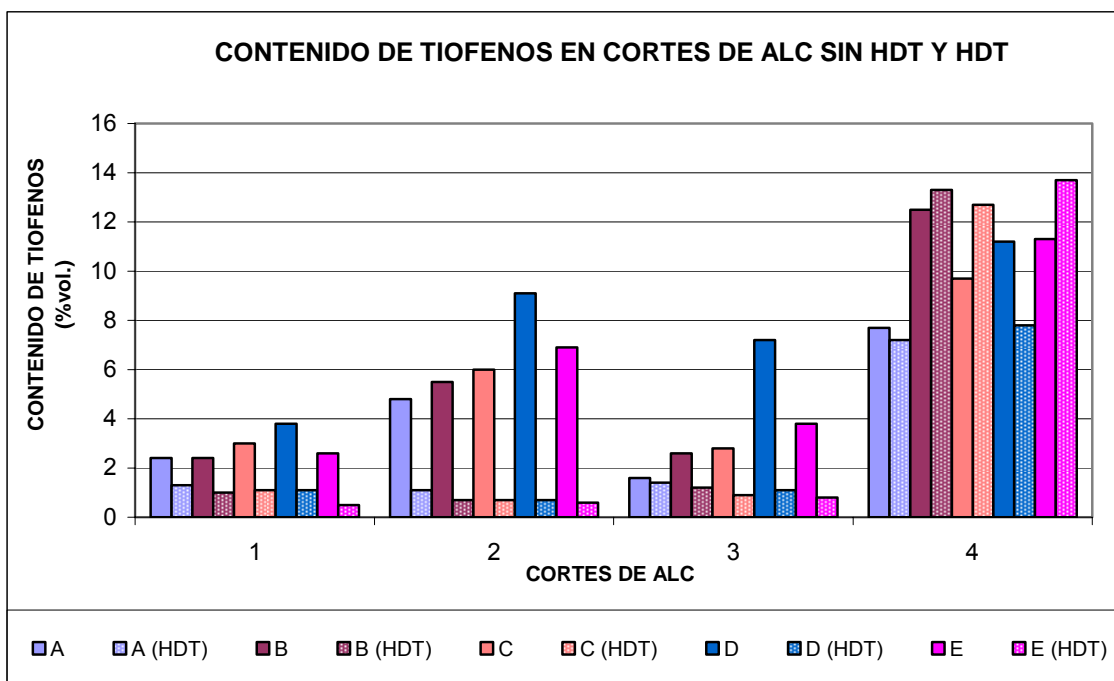


Figura 35. Distribución del contenido de compuestos tiofénicos por cortes de ALC sin HDT y con HDT

Con base en los resultados anteriormente descritos se incluyeron estas nuevas mezclas formadas por el DB y el ALC HDT con el fin de evaluar la correlación matemática que predice la estabilidad térmica en función de la concentración de especies químicas detectadas por GC-MS.

3.3.3 Ajuste de los datos a una correlación matemática

Usando los parámetros β del modelo de estabilidad térmica mostrados en la **tabla 21**, para evaluar la matriz experimental conformada por muestras con hidrotratamiento se obtuvieron los siguientes resultados:

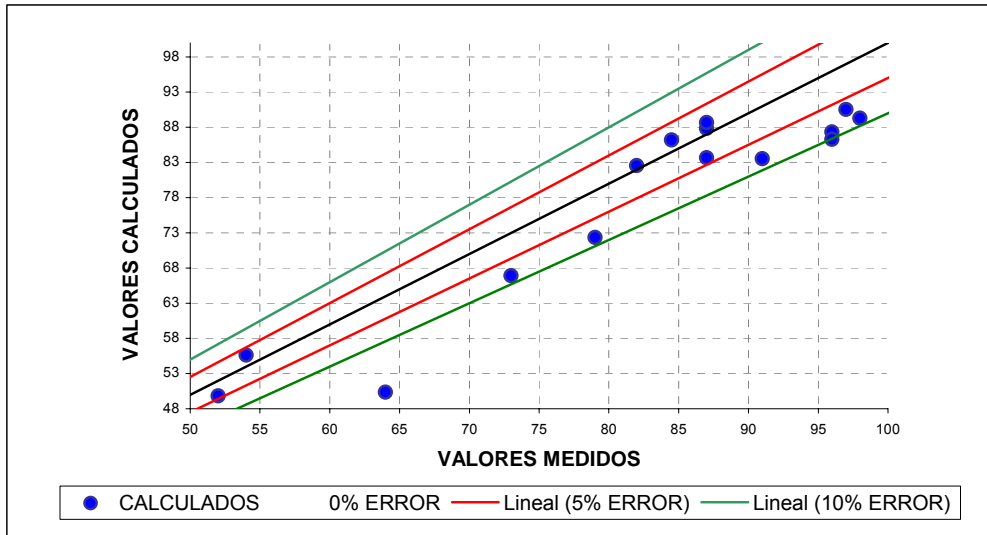


Figura 36. Resultados de datos calculados y medidos de estabilidad Térmica para muestras con hidrot ratamiento. Errores relativos al 5 y 10%.

Como se puede apreciar en la **figura 36** los errores determinados para las muestras hidrot ratadas se encuentran dentro del rango del 5-10% de error relativo; a excepción de una sola muestra que presenta errores relativos alrededor del 20%. Esto demuestra que estos parámetros encontrados para la variable Y_1 pueden ser usados como parámetros que describen el comportamiento de estas nuevas muestras después del hidrot ratamiento. A pesar de estos buenos resultados, se decidió la inclusión de estas muestras en el modelo de regresión lineal múltiple con el fin de realizar un ajuste de parámetros para disminuir los errores relativos determinados anteriormente.

Para este nuevo caso, el conjunto total de muestras estaba conformado por 65 mezclas, de las cuales 50 correspondían a las mezclas efectuadas en la primera etapa de la investigación y 15 a las mezclas realizadas en la segunda etapa de la investigación (ver **tabla 25**). De este total de muestras se extrajeron 20 de ellas

aleatoriamente para la validación de la correlación matemática, proporcionando los siguientes resultados.

Tabla 25. Matriz de datos experimentales para calibración y validación del modelo de primer orden con las mezclas HDT

Número de muestra	Mezclas	Estabilidad Térmica medida experimentalmente (%Reflectancia)
51	DB + 10%ALC A (HDT)	98,0
52	DB + 10%ALC B (HDT)	91,0
53	DB + 10%ALC C (HDT)	96,0
54	DB + 10%ALC D (HDT)	96,0
55	DB + 10%ALC E (HDT)	97,0
56	DB + 10%ALC A (HDT)-CORTE 3	87,0
57	DB + 10%ALC A (HDT)-CORTE 4	79,0
58	DB + 10%ALC B (HDT)-CORTE 3	82,0
59	DB + 10%ALC B (HDT)-CORTE 4	64,0
60	DB + 10%ALC C (HDT)-CORTE 3	87,0
61	DB + 10%ALC C (HDT)-CORTE 4	59,0
62	DB + 10%ALC D (HDT)-CORTE 3	84,5
63	DB + 10%ALC D (HDT)-CORTE 4	73,0
64	DB + 10%ALC E (HDT)-CORTE 3	87,0
65	DB + 10%ALC E (HDT)-CORTE 4	54,0

Los resultados estadísticos arrojados para este modelo de regresión lineal múltiple que predice la estabilidad térmica en función de la concentración de especies químicas se muestran en la **figura 37**. En la figura se puede apreciar una gráfica de correlación entre los valores medidos de estabilidad y los valores predichos por el modelo. De esta matriz de datos experimentales se concluye que las mezclas que muestran los valores más bajos de estabilidad corresponden a las mezclas entre el DB y el corte 4 de cada ALC sin HDT y con HDT

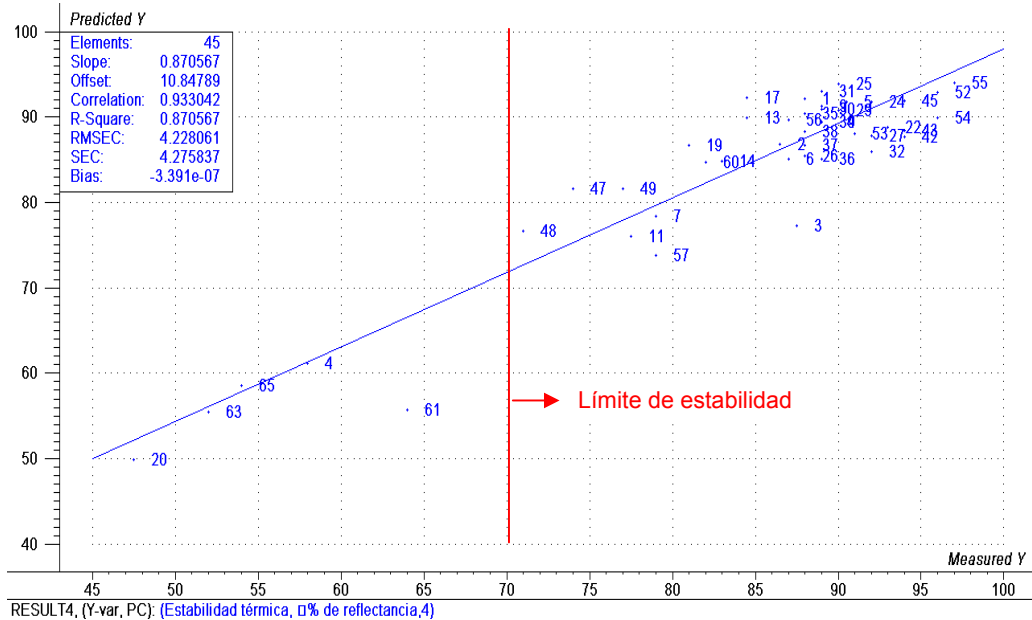


Figura 37. Gráfica de correlación entre los datos medidos de estabilidad térmica y datos calculados.

Los valores predichos por el modelo propuesto y los valores medidos experimentalmente están muy cercanos entre si, lo que demuestra el buen desempeño del modelo de regresión lineal múltiple para las 65 muestras en total preparadas a lo largo de la investigación. Esto se puede apreciar más claramente en la gráfica de distribución de residuales (**figura 38**) donde se observa un comportamiento aleatorio para las 65 muestras, lo cual reafirma el adecuado desempeño del modelo.

Los números en color rojo corresponden a las muestras usadas para la validación del modelo propuesto, mientras que las de color azul corresponden a las mezclas usadas en la calibración del modelo de regresión lineal.

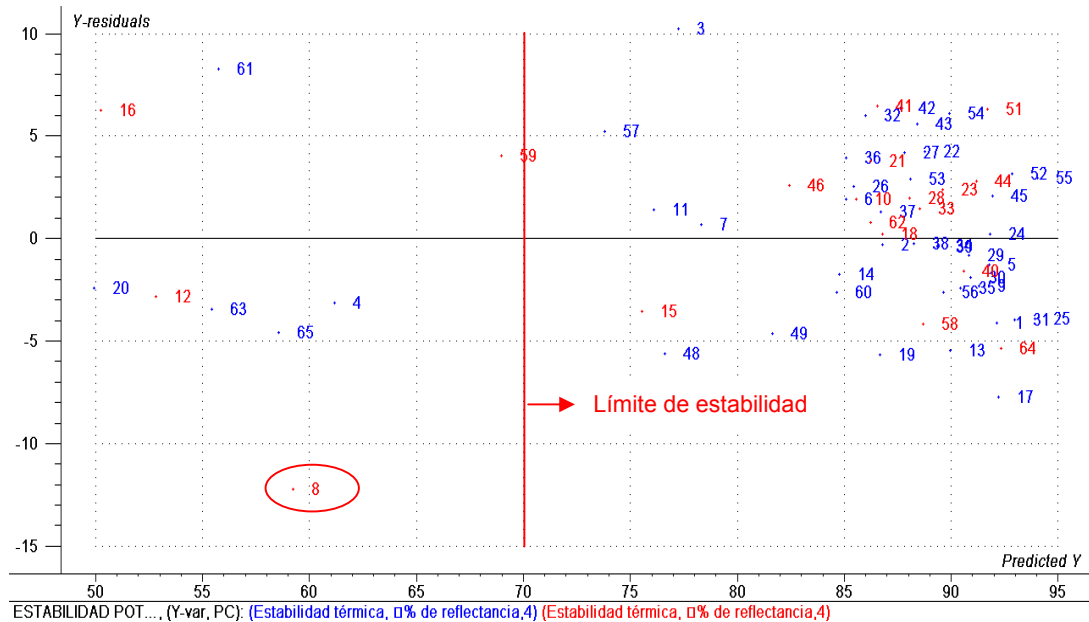


Figura 38. Distribución de residuales de las muestras de validación y calibración del modelo para la predicción de la estabilidad térmica.

Adicionalmente, en esta gráfica se observa que los residuales de las muestras se encuentran entre el 10%, solamente en un caso particular con la muestra 8, se supera este valor. Esto muestra que a pesar del buen desempeño del modelo de regresión lineal empleado para predecir la estabilidad térmica en función de la concentración de especies químicas, es necesario ampliar la base de datos con muestras inestables térmicamente con el fin de ajustar un poco más los parámetros del modelo y reducir los residuales para este tipo de muestras.

Con la inclusión de estas mezclas con ALC HDT dentro del modelo de regresión lineal múltiple se realizó un reajuste de los parámetros de regresión β . En la **tabla 26** se pueden apreciar los valores.

Tabla 26. Valores de los coeficientes de regresión del modelo de regresión lineal múltiple.

Parámetro	Variable	X	Valor
β_0	Término independiente		33.664
β_1	Nitrógeno Total	X1	-0.083
β_3	Saturados	X2	0.703
β_3	Bencenos	X3	1.027
β_4	Naftenobencenos	X4	1.677
β_5	Dinaftenobencenos	X5	4.37E-02
β_6	Naftalenos	X6	1.036
β_7	Acenaftenos	X7	-0.963
β_8	Fluorenos	X8	-1.232
β_9	Fenantrenos	X9	-1.33
β_{10}	Naftenofenantrenos	X10	-6.37E-02
β_{11}	Benzotiofenos	X11	-0.303
β_{12}	Dibenzotiofenos	X12	-0.534

La expresión matemática que permite describir el modelo de regresión lineal para la matriz experimental representada por las 45 muestras realizadas corresponde a la que se observa en la **ecuación (3)**. De esta ecuación se deduce que siete de los parámetros hallados poseen signo negativo, es decir; que a medida que aumenta su concentración disminuye la estabilidad.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 33.664 - 0.083X_1 + 0.703X_2 + 1.027X_3 + 1.677X_4 + 0.0437X_5 \\
 & + 1.036X_6 - 0.963X_7 - 1.232X_8 - 1.33X_9 - 0.0637X_{10} - 0.303X_{11} \\
 & - 0.534X_{12}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

De la ecuación se puede establecer el orden de influencia de las especies químicas que ejercen un efecto positivo sobre la variable estabilidad térmica y las especies químicas que ejercen un efecto negativo sobre la misma variable. De esta manera, se deduce que el orden de influencia de las especies químicas que ejercen un efecto positivo sobre la variable respuesta corresponde a los naftenobencenos> naftalenos> bencenos> saturados> dinaftenobencenos es decir la concentración de estas especies químicas no ejerce una disminución de la

variable estabilidad térmica. Mientras que las especies que ejercen un efecto negativo sobre la variable respuesta corresponden a los fenantrenos> fluorenos> acenaftenos> dibenzotiofenos> benzotiofenos> compuestos nitrogenados> naftenofenantrenos lo cual indica que a medida que aumenta la concentración de estas especies químicas, disminuye la estabilidad.

En resumen, se puede apreciar que algunos de los compuestos diaromáticos, triaromáticos, los tiofénicos y compuestos nitrogenados son los que influyen en la inestabilidad térmica para este tipo de mezclas. Estos resultados concuerdan con los encontrados en la literatura donde se reporta que el contenido de algunas especies azufradas se encuentran involucradas en la formación de sedimentos ^[6], en este caso se puede apreciar que los benzotiofenos como los dibenzotiofenos tienen un efecto negativo sobre la variable de respuesta, lo cual concuerda con lo que se encuentra en la literatura.

Por otra parte, también se puede apreciar que el contenido de nitrógeno ejerce un efecto negativo sobre la variable respuesta. Estos resultados concuerdan también con los encontrados en la literatura en donde se concluye que los compuestos nitrogenados se encuentran involucrados en la formación de sedimentos y gomas dentro del combustible diesel. ^[30] Esta investigación nos permitió concluir además, que algunas especies aromáticas de mayor peso molecular, como los acenaftenos y fluorenos (diaromáticos), fenantrenos y naftenofenantrenos (triaromáticos) influyen negativamente sobre la variable estabilidad permitiendo que la estabilidad térmica disminuya a medida que aumenta su concentración.

4. CONCLUSIONES

El análisis de la composición química por espectrometría de masas de mezclas entre el diesel base y el ALC con HDT y sin HDT, permitió conocer la influencia de la composición química sobre la estabilidad térmica del diesel. Se obtuvo una correlación matemática lineal multivariable que relacionó la concentración de especies químicas (saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos y compuestos tiofénicos) con la estabilidad térmica del diesel mezcla.

La correlación matemática preliminar encontrada que establece una relación lineal multivariable entre la composición química y la estabilidad térmica del diesel, mostró que las especies azufradas, nitrogenadas y aromáticas como los diaromáticos y triaromáticos ejercen un efecto negativo sobre la variable estabilidad. Es decir, a medida que aumenta la concentración de estas especies químicas dentro del diesel disminuye la estabilidad térmica.

Se determinó que el corte 4 de ALC comprendido entre 315°C-PFE es quien más impacta sobre la estabilidad del diesel mezcla. Esto es debido a que dentro de este corte se encuentra la mayor concentración de compuestos azufrados, diaromáticos, triaromáticos y nitrogenados.

Por otro lado, se determinó que las mezclas comprendidas entre el ALC (PIE-315°C) sin HDT y el DB mostraron que era posible incluir hasta un 20% de esta fracción dentro de la mezcla conservando la estabilidad térmica de la mezcla. Sin embargo estas mezclas superan la especificación de contenido de azufre total dentro del diesel de 0.3% peso.

El proceso de hidrotratamiento del ALC a condiciones operacionales constantes ($P=90\text{bar}$, $T=330^\circ\text{C}$ y $\text{LSHV}=1.36^{\text{h}^{-1}}$) mostró que era posible mejorar la estabilidad térmica de la mezcla DB y 10%ALC completo. Sin embargo al evaluar cada corte por separado, se observa que la concentración de las especies químicas a pesar de sufrir una disminución siguen permaneciendo en mayor proporción dentro de los cortes 4 de ALC, reportando de esta manera valores bajos de estabilidad térmica para las mezclas obtenidas entre el DB y el corte 4 HDT.

No fue posible establecer una correlación matemática que mostrara la influencia de la composición química sobre la variable estabilidad potencial. Aún existen falencias en la medición de la técnica analítica o interferencia de otras especies químicas que pueden ser detectadas mediante este método.

5. RECOMENDACIONES

Los resultados y conclusiones del trabajo anteriormente presentado mostraron como influyen algunas especies químicas sobre la variable estabilidad térmica. Aunque los resultados de validación externa muestran un buen desempeño del modelo de regresión lineal múltiple desarrollado para la variable estabilidad térmica, se recomienda que estos continúen siendo evaluados y alimentados con nuevas muestras de diesel automotriz obtenidas en los procesos o preparadas en laboratorios. Es necesario incluir mezclas con el biodiesel con el fin de observar también su comportamiento sobre la estabilidad.

Con respecto a la estabilidad potencial, es necesario realizar un seguimiento más detallado a los resultados proporcionados por el equipo Stanhope-Zeta con el fin de determinar posibles interferencias con otras especies químicas a las longitudes de onda en las cuales el equipo detecta los fenalenos y fenalenonas como principales precursores de la inestabilidad potencial del diesel.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Baccha D. J.; Tiedemann A.N. Diesel Fuel Stability and Instability: A simple conceptual model. *The 7th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels* (2000).
2. Batts, B. D.; Zuhdan F. A. *Energy Fuel* 5 (1991) 2-21.
3. Ritchie, J. *Inst. Pet.* 1965. 51, 296-307.
4. White, E. W. *ASTM STP* 1973. 531, 143-166.
5. Hogin, D.; Clinkenbeard, W. En *Petroleum Products Handbook*; Guthrie, V.; Ed.; McGraw-Hill; New York, 1960. Cap. 7.
6. Taylor, W.; Frankenfeld J. En *Proceedings of the 2nd International Conference on Long Term Storage Stabilities of liquid Fuel*; Stavinoha, L. Ed.; 1986; 496-511.
7. Worstell, J. H.; Daniel, S. R.; Frauenhoff, G. *Fuel.* 1985. 64 485-487.
8. Frankenfeld, J. W.; Taylor, W. F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.* 1983, 22, 608-614.
9. Thompson, R. B.; Chenichak, J. A.; Drudge, L. W.; Symon, T. *Ind. Eng. Chem.* 1951, 43, 935.
10. Hiley, R. W.; Penfold, R. E.; Pedley, J. F. En *Proceedings of the 3rd International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*; 1988; 527-537.
11. Bauserman, J. W.; Mushrush, G. W.; Hardy, D. R. *Ind. Eng. Chem.* 2008, 47, 2687-2875.
12. Hazlett, R. N.; Kelso, G. En *Proceedings of the 2nd International Conference on Long Term Storage Stabilities of Liquid Fuels*; Stavinoha, L.L., Ed.; 1986; 541-555.

13. Sauer, R. W.; Weed, A. F.; Headington, C. E. *Prepr.- Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 1958, 3 (3), 95-113.
14. Nixon, A. C. Autoxidation and Antioxidants of petroleum. En *Autoxidation and Antioxidants*; Lundberg, W. O., Ed.; Interscience: New York, 1962; Vol. II, Cap. 17, 696-856.
15. Loeffler, M. C.; Li, N. C. *Fuel*. 1985. 64, 1047-1053.
16. Hiley, R.W.; Pedley, J. F. *Fuel* 1988, 67 469-473.
17. Ofenhauer, R. D.; Brennan, J.A.; Miller, R.C. *Research and Development Laboratory, Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N.J.* 1957, 49 1265-1266.
18. White, C. M.; Jones, L.; Li, N.C. *Fuel* 1983. 62, 1397-1403.
19. Cooney, J.; Wetcher, M. *Fuel* 1986. 65, 433-436.
20. Taylor, W. F.; Wallace, T.J. *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* 1969. 8, 375-380.
21. Schrepfer, M. W.; Arnold, R. J.; Stansky, C. A. *Oil Gas J.* 1984, Jan 16, 79-84.
22. Jones, L.; Li, N. C. *Fuel* 1983, 62, 1156-1160.
23. Adiwari; Batts B. D. En *Proceedings of the 5th International Conference on Long Stability and Handling of Liquid Fuels*; 1994; 649-658.
24. Pedley, J. F.; Hiley, R.W.; Hancock R. A. *Fuel* 1987, 66 1646-1649.
25. Pedley, J. F.; Hiley, R.W.; Hancock R. A. *Fuel* 1988, 67 1124-1130.
26. Pedley, J. F.; Hiley, R.W.; Hancock R. A. *Fuel* 1989, 68 27-31.
27. Laredo, G. C.; Saint-Martin, R.; Martínez, M. C.; Castillo, J.; Cano, J. L. *Fuel* 2004, 83 1381-1383.
28. Cooney, J. V.; Wetcher, M. A. *Fuel* 1986, 65, 433-436.
29. Powers, E. J.; Wotring, W. T. ASTM STP 1981, 751, 92-102
30. Stavinoha, L. L. En *Proceedings of the 3rd International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*; 1988 1-11.
31. Grange, P.; Vanhaeren, X. *Catal. Today.* 1997, 36, 375-378.

32. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for High Temperature Stability of Distillate Fuels. Philadelphia: ASTM 2004. (ASTM D6468)
33. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Distillate Fuel Storage Stability at 43°C (110°F). Philadelphia: ASTM 2004. (ASTM D4625)
34. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Potential Instability of Middle Distillate Fuels Caused by the Presence of Phenalenes and Phenalenonas (Rapid Method by Portable Spectrophotometer). Philadelphia: ASTM 2007. (ASTM D6748)
35. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method. Philadelphia: ASTM 2005. (ASTM D3238)
36. Robinson, C. J. Low-resolution Mass Spectrometric Determination of Aromatics and Saturates in Petroleum Fractions. *Analytical Chemistry*. 1971, 43, 1425-1433.
37. INTEVEP, S. A. Aromatic and Saturate Analysis by Low Resolution Mass Spectrometry. Presented before the division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society. 1992, 1621-1632.
38. THE UNSCRAMBLER 9.7. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado. [en línea]. <http://www.camo.com> [citado en 12 de mayo de 2008].
39. Trillos, J. A. Optimización de la adición de ALC al Pool de diesel en GCB asegurando la estabilidad al almacenamiento hasta por 135 días. Informe Técnico. 2005.
40. Power, A. J.; Davidson, R.G. *Fuel* 1986, 65 1753-1755.
41. Kalitchin, Zh. D.; Ivanov, Sl. K.; Tanielyan, S.K.; Boneva, M. I.; Georgiev P. T.; Ivanov, A.; Kanariev, K. *Fuel* 1992, 71 437-442.

42. Marshman, S. J. *Fuel* 1991, 70 967-970.
43. Power, A. J.; K. Solly, R. *Fuel* 1990 69 1292-1296.
44. Bhan, O. K.; Brinkman, D. W.; Green, J. B.; Carley, B. *Fuel* 1987, 66 1200-1214.
45. Power, A. J. *Fuel* 1986, 65 133-136.
46. Hardy, D. R.; Wechter, M. A. *Fuel* 1990, 69 720-724.
47. Power, A. J.; Mathys, G. I. *Fuel* 1992, 71 903-908.
48. Du, H.; Ring, Z.; Briker, Y.; Arboleda, P. *Catalysis Today* 2004, 98 217-225.
49. Danaher, W. J.; Palmer, L. D. *Fuel* 1988, 67 1441-1445
50. Depauw, G. A.; Froment, G. F. *Journal of Chromatography A*. 761 (1997) 231-247.
51. Dorbon, M.; Bernasconi, C. *Fuel* 1986, 68 1067-1074.
52. Cooper, B. H.; Donniss, B.L. *Applied Catalysis A: General* 137 (1996) 203-223.
53. Laredo, G. C.; Figueroa, Y., Cano, J. L.; Mares, M. T.; Castillo, J. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2002, 46 115-119.
54. Bergeron, I.; Charland, J. P.; Ternan, M. *Energy & Fuel*. 1999, 13, 686-693.
55. McCormick, R.L.; Ratcliff, M.; Moens, L.; Lawrence, R. *Fuel Processing Technology*. 2007. 88 651-657.
56. Knothe, G. *Fuel Processing Technology*. 2007. 88 669-677.
57. Alves, D.W.; Prates, M.; Sanches P. J. *Fuel*. 2007. 86 911-914.
58. Poveda, J. C.; Molina, D. R.; Baldrich, C. *Fuel*. 2004. 83 337-342.
59. Laredo, G. C.; Leyva, S.; Alvarez, R.; Mares, M. T.; Castillo, J.; Cano, J. L. *Fuel* 2002, 81 1134-1350.
60. Lapuerta, M.; Armas, O.; García, R. *Fuel*. 2007. 86 1351-1357.
61. Sherratt, M. The search for the Holy Grail: A fast, portable way to determine the inherent stability of middle distillate fuels. *The 7th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels* (2000).

62. Schwab, S. D.; Henly, T. J.; Moxley, J.F.; Miller, K. T. Thermal Stability of diesel fuel. *The 7th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels* (2000).
63. Dunn, R.O. *Fuel Processing Technology*. 2005. 86 1071-1085.
64. Westbrokk, S. R.; Stavinoha, L. L. Biodiesel and 20 blends: Stability test methods and stability characteristics. En *The 8th International Conference on Stability and handling of liquid Fuels* (2003).
65. Worstell, J. H.; Daniel, S. R. *Fuel*. 1981. 60 481-484.
66. Hansen, A. C.; Zhang, Q.; Lyne, P. W. *Bioresource Technology*. 2005. 96 277-285.
67. Yang, H.; Chen, J.; Briker, Y.; Szykarczuk, R.; Ring, Z. *Catalysis Today*. 2005 109 16-23.
68. Bowden, J. N.; Brinkman, D. W. *Hydrocarbon Process*. 1980. 59 77-82.
69. Boekelheide, V.; Larrabe, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1950. 72, 1245.
70. Anderson, R.; Brinkman, D.; Goetzinger, J. *In Proceedings of the 2nd Internaciona Conference on Long Term Storage Stabilities of Liquid Fuels*; Stavinoha, L. Ed.; 1986. 25-38
71. Yon-Hin, P.; Draper, J.; Symposium on Chemistry of Diesel Fuels Presented Before the Div. Pet. Ch., *American Chemical Society*. Boston, 1998. 43, 582-584.
72. Clinkenbeard, W. L. *ASTM STP* 1959. 244, 32-40
73. Hazlett, R.; Kelso, G. *Fuel Sci. Technol. Int.* 1988. 6(2), 185-208.
74. Dunn, F. R.; Sauer, R. W. *ASTM STP* 1959. 244, 47-56.
75. Li, N. C.; Hazlett, R. N.; Yaggi, N. F. *Fuel* 1984, 63 1285-1289

ANEXOS

ANEXO (1)

RESOLUCION 18 2087 DE 2007

(Diciembre 17)

Por la cual se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión.

**EL MINISTRO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y EL
MINISTRO DE MINAS Y ENERGÍA,**

**en ejercicio de sus facultades legales, en especial las conferidas por los
numerales 2, 10, 11 y 14 del artículo 5° de la Ley 99 de 1993, artículo 1° del
Decreto-ley 216 de 2003, artículos 19 y 40 del Decreto 948 de 1995, el Decreto
70 de 2001, artículo 7° de la Ley 939 de 2004, y**

CONSIDERANDO:

Que la Resolución 898 del 23 de agosto de 1995 adicionada por la Resolución 125 del 7 de febrero de 1996, modificada parcialmente por las resoluciones 623 del 9 de julio de 1998, 0068 del 18 de enero de 2001, 0447 del 14 de abril de 2003, 1565 del 27 de diciembre de 2004, 2200 del 29 de diciembre de 2005, 1180 del 21 de junio de 2006 y 18 0782 del 30 de mayo de 2007, de los ministerios de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y de Minas y Energía, regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos y sólidos utilizados en hornos y calderas de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna de vehículos automotores;

Que mediante la Ley 939 del 31 de diciembre de 2004, se dictan normas sobre el uso de biocombustibles, se crean estímulos para su producción, comercialización y se establecen otras disposiciones;

Que específicamente en la Resolución 18 0782 del 30 de mayo de 2007, la cual derogó los artículos 1° de la Resolución 125 de 1996, 3° de la Resolución 0068 de 2001, 3° de la Resolución 0447 de 2003, 3° de la Resolución 1565 de 2004, 2° de la Resolución 1180 de 2006 y la Resolución 1289 del 7 de septiembre 2005, se establecieron los requisitos de calidad del biocombustible para uso en motores diesel y de sus mezclas con el diesel de origen fósil;

Que el Instituto Colombiano de Normas Técnicas, ICONTEC, a través de su Comité de Combustibles Líquidos, expidió la Norma NTC 5444, señalando las especificaciones del biocombustible para uso en motores diesel;

Que se hace necesario ajustar los requisitos de calidad para el biocombustible en motores diesel a los señalados en la Norma Técnica NTC 5444;

Que es pertinente actualizar los requisitos de calidad del combustible diesel corriente y extra y sus mezclas con los biocombustibles para uso en motores diesel;

Que el Gobierno Nacional, a través de Ecopetrol S. A., ha venido trabajando en un plan de mejoramiento de la calidad del combustible para uso en motores diesel (ACPM), en lo que a los contenidos de azufre máximo se refiere, razón por la cual se hace pertinente definir y señalar los parámetros para el cumplimiento de dicho plan en los próximos 6 años, es decir hasta el año 2013;

Que para llevar a cabo dicho plan se realizarán importaciones de diesel de bajo azufre, teniendo como referencia el costo-beneficio de dicho proceso y las

restricciones de logística de transporte y almacenamiento para el manejo de diesel importado en el país, así como la puesta en marcha del proyecto de hidrotratamiento y la modernización de la Refinería de Cartagena, proyectos que en la actualidad se adelantan y deben estar en funcionamiento hacia finales del año 2010. En este sentido, se tienen igualmente previstas inversiones asociadas con la modernización de la Refinería de Barrancabermeja, que consisten en ajustar su configuración tecnológica, aumentando el nivel de conversión del crudo hacia productos valiosos e instalando unidades de Coquización de fondos y de hydrocracking e hidrotratamiento para la recuperación de Azufre;

Que en mérito de lo expuesto,

RESUELVEN:

Artículo 1°. Modifícase el artículo 4° de la Resolución 898 del 23 de agosto de 1995, el cual quedará así:

"Artículo 4°. *Calidad del biocombustible para uso en motores diesel, del combustible diesel (ACPM) y su mezcla.* A partir de las fechas que se indican en las Tablas 3A y 3B de la presente Resolución, el biocombustible que deberá ser utilizado para mezclar con los combustibles diesel fósiles y el combustible diesel regular y sus mezclas que se produzcan, importen o distribuyan por cualquier persona natural o jurídica, para consumo en el territorio colombiano, excepto en la ciudad de Bogotá, D. C., deberá cumplir todos y cada uno de los requisitos de calidad especificados en dichas tablas.

Tabla 3A. Requisitos de calidad del biocombustible.

PARÁMETRO	UNIDADES	ESPECIFICACIÓN Vigencia Feb. 01-2007	MÉTODOS DE ENSAYO
Densidad a 15°C	Kg/m ³	860-900	ASTM D4052 ISO 3675
Número de Cetano	Cetanos	47 mínimo	ASTM D613 ISO 5165
Viscosidad (Cinemática a 40°C)	mm ² /s	1.9-6.0	ASTM D445 ISO 3104
Contenido de Agua	mg/kg	500 máximo	ASTM E203 ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	24 máximo	EN 12662
Punto de inflamación	°C	120 mínimo	ASTM D93 ISO 2160
Corrosión al cobre	Unidad	1	ASTM D130 ISO 2160
Estabilidad a la oxidación (3)	Horas	6 mínimo	EN 14112
Estabilidad térmica	% de reflectancia	70% mínimo	ASTM D6468
Cenizas sulfatadas	% en masa	0.02 máximo	ASTM D874 ISO 3987
Contenido de Fósforo	% en masa	0.001 máximo	ASTM D4951 ISO 3987
Destilación (PFE)	°C	máx. 360	ASTM D86 ISO 3405
Número de ácido	mgKOH/g	0.5 máximo	ASTM D664 EN 1404
Temperatura de Obturación del filtro frío (CFPP)	°C	Reportar (4)	ASTM D6371 EN 116
Punto de nube/enturbiamiento	°C	Reportar (4)	ASTM D2500 ISO 015
Punto de fluidez	°C	Reportar (4)	ASTM D97
Carbón residual	% en masa	0.3 máximo	ASTM D4530 ISO 10370(5)
Contenido de sodio y potasio	mg/kg	5 máximo	ASTM D5863 EN 14108 EN 14109
Contenido de calcio y magnesio	mg/kg	5 máximo	ASTM D5863 EN 14108 EN 14109
Contenido de Monoglicéridos	% en masa	0.8 máximo	ASTM D6584 ISO 14105
Contenido de Diglicéridos	% en masa	0.2 máximo	ASTM D6584 ISO 14105
Contenido de Triglicéridos	% en masa	0.2 máximo	ASTM D6584 ISO 14105
Glicerina libre y total	% en masa	0.02/0.25	ASTM D6584 ISO 14105 ISO 14106
Contenido de etanol	% en masa	0.2 máximo	ISO 14110
Contenido de éster	% en masa	96.5 mínimo	EN 14103
Contenido de alquiléster de ácido linoléico	% en masa	12 máximo	EN 14103
Índice de Yodo	g de yodo/100g	120 máximo	EN 14111

(1) El biocombustible debe estar siempre visualmente libre de agua sin disolver, de sedimentos y de partículas suspendidas.

(2) Las especificaciones de la Tabla 3A de la presente Resolución son las que debe cumplir el biocombustible en el momento de la entrega al comprador.

(3) Se recomienda complementar con el método ASTM D4625, con niveles máximos de 1,5 mg/100 ml a 6 semanas.

(4) Los valores para estos parámetros deberán establecerse en las normas técnicas específicas que se definan para cualquier mezcla biocombustibles – diesel (ACPM) de origen fósil en cualquier proporción. Los valores definidos deberán ser sustentados en estudios realizados en laboratorios acreditados y avalados por la autoridad competente.

(5) El carbón residual debe ser determinado sobre el 100 % de la muestra

Tabla 3B. Requisitos de calidad del combustible diesel corriente y sus mezclas con biocombustibles

PARÁMETRO	UNIDAD	ESPECIFICACIÓN -METODOS DE ENSAYO
Azufre, máximo	%masa	0.450 (Julio 1-2007) 0.3 (Julio 1-2008) 0.25 (Enero 1-2009) 0.05 (Enero 1-2010) (8) 0.005 (Enero 1-2013) ASTM D4294, ASTM D2622, ASTM D1552, ASTM D1266 (1)
Contenido de aromáticos, máximo	%volumen	35 ASTM D5186 O ASTM D1319 (2)
Número de Cetano, mínimo (3)	Adimensional	43 ASTM D613
Índice de Cetano, mínimo (4)	Adimensional	45 ASTM D976 O ASTM D4737
Contenido de biocombustibles (Alquilesteres de ácidos grasos) (5)	%volumen	5%±0.5 (Enero 1-2008) (6) EN 14708
Corrosión al cobre, 3h a 50°C, máximo	Clasificación	22 ASTM D130
Color ASTM. Máximo	Clasificación	3 ASTM D1500
Residuos de carbón micro, máximo (10% de fondos)	%masa	0.20 ASTM D4530
Gravedad API, mínimo	°API	Reportar, ASTM D4052 O ASTM D1298 O ASTM D287
Viscosidad a 40°C mínimo-máximo	mm ² /s	1.9-5.0 ASTM D445
Destilación	°C	ASTM D86
Punto inicial de Ebullición		Reportar
Temp. 50% vol. Recobrado		Reportar
Temp. 95% vol. Recobrado		360
Punto final de ebullición, máximo		390
Agua y sedimento, máximo	%volumen	0.05 ASTM D1796 O ASTM D2709
Punto de fluidez, máximo	°C	33 ASTM D97 O ASTM D5949
Temperatura de obturación del filtro frío (CFFP)	°C	Reportar (Enero 1-2008) (6) ASTM D6371
Punto de nube/enturbiamiento	°C	Reportar (Enero 1-2008) (6) ASTM D2500
Punto de inflamación, mínimo	°C	52 ASTM D93
Cenizas, máximo	%masa	0.01 ASTM D482
Lubricidad (7)	micrómetros	450 ASTM D6079
Estabilidad Térmica	% de reflectancia	70% Mínimo a 90 minutos ASTM D6468
Estabilidad a la oxidación	g/m ³	25 Máximo ASTM D2274

(1) Métodos alternos: D2622, D1552 y D1266

(2) Métodos alternos: Espectrometría de Masas, Ultra Violeta Visible (UV-VIS).Válido para diesel producido en la destilación atmosférica del petróleo crudo, sin mezcla con otros componentes de refinería

(3) Para diesel que contenga componentes provenientes de procesos de ruptura catalítica y/o térmica, y/o aditivos mejoradores de Cetano y/o biocombustibles.

(4) Válido para diesel producido en la destilación atmosférica del petróleo crudo, sin mezcla con otros componentes de refinería o biocombustibles

(5) La mezcla con biocombustible para uso en motores diesel es de carácter obligatorio y se señala el porcentaje de $\pm 0,5$ como un margen de tolerancia para tener en cuenta la precisión de los equipos de mezcla. Adicionalmente, por su cuenta y riesgo y de acuerdo con los requisitos que señale el Ministerio de Minas y Energía en la reglamentación técnica respectiva, se podrán utilizar por parte de los diferentes agentes porcentajes superiores de mezcla.

(6) La fecha en mención se establece como referencia país. No obstante, el Ministerio de Minas y Energía podrá señalar el inicio de las mezclas antes y/o después de la fecha prevista, de acuerdo con las condiciones de producción y abastecimiento de biocombustible en el país.

(7) Esta especificación empezará a ser significativa para el control de calidad cuando el contenido de azufre se reduzca a 500 ppm. En caso de requerirse, se podrá utilizar aditivos mejoradores de lubricidad para lo cual la autoridad competente expedirá la reglamentación respectiva. Cuando el biodiesel sea producido a escala comercial este podrá ser usado para sustituir estos aditivos. Para cumplir esta especificación se podrá adicionar 2% del biocombustible al diesel de petróleo saliendo de las refinerías nacionales o al diesel importado.

(8) A partir de enero 1º de 2010 se cumplirá con la Resolución 180158 de 2007 entregando Diesel de 50 PPM de Azufre para todos los Sistemas de Transporte Masivo.

PARÁGRAFO 1º: A partir de las fechas que se indican en la Tabla 3C de la presente Resolución el combustible diesel que se distribuya para consumo en la

ciudad de Bogotá, D.C. (diesel extra) deberá cumplir las especificaciones de calidad que se estipulan en la misma.

Tabla 3C. Requisitos de calidad del combustible diesel extra y sus mezclas con biocombustibles para consumo en Bogotá, D.C.

PARÁMETRO	UNIDAD	ESPECIFICACIÓN -METODOS DE ENSAYO
Azufre, máximo	%masa	0.120 (Julio 1-2007) 0.05 (Julio 1-2008) 0.005 (Enero 1-2010) ASTM D4294 (1)
Contenido de aromáticos, máximo	%volumen	35 ASTM D5186 O ASTM D1319 (2)
Número de Cetano, mínimo (3)	Adimensional	45 ASTM D613
Índice de Cetano, mínimo (4)	Adimensional	45 ASTM D976 O ASTM D4737
Contenido de biocombustibles (Alquilesteres de ácidos grasos) (5)	%volumen	5%±0.5 (Enero 1-2008) (6) EN 14078
Corrosión al cobre, 3h a 50°C, máximo	Clasificación	22 ASTM D130
Color ASTM. Máximo	Clasificación	2 ASTM D1500
Residuos de carbón micro, máximo (10% de fondos)	%masa	0.20 ASTM D4530
Gravedad API, mínimo	°API	Reportar, ASTM D4052 O ASTM D1298 O ASTM D287
Viscosidad a 40°C mínimo-máximo	mm ² /s	1.9-4.1 ASTM D445
Destilación	°C	ASTM D86
Punto inicial de Ebullición		Reportar
Temp. 50% vol. Recobrado		Reportar
Temp. 95% vol. Recobrado		282
Punto final de ebullición, máximo		360
Agua y sedimento, máximo	%volumen	0.05 ASTM D1796 O ASTM D2709
Punto de fluidez, máximo	°C	33 ASTM D97 O ASTM D5949
Temperatura de obturación del filtro frío (CFFP)	°C	Reportar (Enero 1-2008) (6) ASTM D6371
Punto de nube/enturbiamiento	°C	Reportar (Enero 1-2008) (6) ASTM D2500
Punto de inflamación, mínimo	°C	52 ASTM D93
Cenizas, máximo	%masa	0.01 ASTM D482
Lubricidad (7)	micrómetros	450 ASTM D6079
Estabilidad Térmica	% de reflectancia	70% Mínimo a 90 minutos ASTM D6468
Estabilidad a la oxidación	g/m ³	25 Máximo ASTM D2274

(1) Métodos alternos: D2622, D1552 y D1266

(2) Métodos alternos: Espectrometría de Masas, Ultra Violeta Visible (UV-VIS)

(3) Para diesel que contenga componentes provenientes de procesos de ruptura catalítica y/o térmica, y/o aditivos mejoradores de cetano y/o biocombustibles.

(4) Válido para diesel producido en la destilación atmosférica del petróleo crudo, sin mezcla con otros componentes de refinería o biocombustibles.

(5) La mezcla con biocombustible para uso en motores diesel es de carácter obligatorio y se señala el porcentaje de $\pm 0,5$ como un margen de tolerancia para tener en cuenta la precisión de los equipos de mezcla. Adicionalmente, por su cuenta y riesgo y de acuerdo con los requisitos que señale el Ministerio de Minas y Energía en la reglamentación técnica respectiva, se podrán utilizar por parte de los diferentes agentes porcentajes superiores de mezcla.

(6) La fecha en mención se establece como referencia. No obstante, el Ministerio de Minas y Energía podrá señalar el inicio de las mezclas antes de la fecha prevista, de acuerdo con las condiciones de producción y abastecimiento de biocombustible en el país.

(7) Esta especificación empezará a ser significativa para el control de calidad cuando el contenido de azufre se reduzca a 500 ppm. En caso de requerirse, se podrá utilizar aditivos mejoradores de lubricidad para lo cual la autoridad competente expedirá la reglamentación respectiva. Cuando el biodiesel sea producido a escala comercial este podrá ser usado para sustituir estos aditivos. Para cumplir esta especificación se podrá adicionar 2% del biocombustible al diesel de petróleo saliendo de las refinerías nacionales o al diesel importado.

PARÁGRAFO 2º: Los requisitos de calidad para los biocombustibles y sus mezclas con el combustible fósil señalados en las Tabla 3A, 3B y 3C se cumplirán en concordancia con el programa para su implementación que se determine en la Reglamentación Técnica que emita el Ministerio de Minas y Energía.

PARÁGRAFO 3º: Con el objeto de establecer el cumplimiento de los estándares indicados en el presente Artículo, los procedimientos y técnicas para la toma de

muestras, preparación y análisis de laboratorio, precisión y repetibilidad, así como para el reporte de cifras significativas, serán los contenidos en las normas correspondientes a cada uno de los métodos de prueba indicados en las Tablas 3A, 3B y 3C de esta Resolución.

PARÁGRAFO 4º: Se prohíbe el uso de aditivos que contengan metales pesados en el combustible diesel que se distribuya para consumo dentro del territorio colombiano.

PARÁGRAFO 5º: Salvo en el caso del contenido de biocombustible que es de carácter obligatorio para el producto de origen nacional o cuando el mismo no sea importado directamente por el gran consumidor, se exceptúan del cumplimiento de los demás requisitos de calidad del presente Artículo, el combustible diesel para las fuentes móviles terrestres o maquinaria que se utilice en la explotación minera, en los campos de producción de petróleo o gas y en la construcción de presas, represas o embalses, siempre y cuando la circulación de las mismas ocurra dentro de los límites del área de explotación del proyecto y el combustible adquirido o producido con este fin se destine exclusivamente al consumo interno de la actividad.

PARÁGRAFO 6º: Se exceptúan del cumplimiento de los requisitos de calidad señalados en las Tablas 3A, 3B y 3C, los casos expresamente contemplados en el Artículo 40 del Decreto 948 de 1995, modificado por el Decreto 1530 de 2002 o el acto administrativo que lo modifique o sustituya."

PUBLÍQUESE Y CÚMPLASE **Dada en Bogotá, D.C.,**

JUAN FRANCISCO LOZANO RAMÍREZ

Ministro de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial **HERNÁN MARTÍNEZ TORRES**
Ministro de Minas y Energía

ANEXO (2)

Teniendo en cuenta la data experimental se procedió al cálculo de algunas funciones estadísticas:

- Promedio \bar{X} , se calcula a partir de la siguiente ecuación,

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (1)$$

- Varianza S^2 , se calcula a partir de la siguiente ecuación,

$$S^2 = \frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (2)$$

- Desviación estándar S , se calcula a partir de la siguiente ecuación,

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Donde X_i son cada uno de los datos medidos y n corresponde al número total de muestras.

Para realizar el cálculo de la prueba de “ t de Student” se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{X_1 - X_2}{\left(\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \quad (4)$$

Un valor de t fue calculado para cada grupo de compuestos con el fin de observar si la composición por tipo de hidrocarburo era significativa. Estos valores de t fueron comparados con los reportados en las tablas para un nivel de significancia $\alpha=0.1$.

La hipótesis estadística que se plantea para este caso particular corresponde a la hipótesis nula.

HIPÓTESIS NULA H_0

El valor promedio calculado para cada tipo de compuestos en combustibles estables no será considerablemente diferente a los valores promedios calculados para el mismo tipo de compuestos en combustibles inestables para un nivel de significancia de $\alpha=0.1$.

ANEXO (3)

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la variable Y_2 correspondiente a la estabilidad potencial. En la norma ASTM D6748 se muestra una correlación encontrada entre los valores de absorbancia medidos mediante esta prueba y el total de sedimentos formados usando la norma ASTM D4625. En la norma se observa que valores superiores de 0.2 UA corresponden a valores de sedimento cercanos a 1.5mg/100mL. Es decir los resultados superiores a 0.2 UA se pueden definir como inestables potencialmente.

La matriz experimental usada para la obtención del modelo de regresión lineal multivariable, estaba conformada inicialmente por un total de 25 muestras. De las cuales 20 corresponden al DB con el 10 %v/v de cada corte de ALC y 5 a las mezclas entre el DB y el 10 %v/v de ALC sin cortar (ver **tabla 1**). De éste conjunto de muestras se tomaron 21 de ellas para la determinación de los parámetros del modelo estadístico y 4 seleccionadas aleatoriamente para la validación del mismo.

En la **figura 1** se puede apreciar la gráfica de correlación entre los valores medidos experimentalmente y los valores predichos usando la correlación matemática determinada. De esta matriz de datos experimentales se concluye que las mezclas que muestran los valores superiores a 0.2UA de estabilidad potencial corresponden a las mezclas entre el DB y el 10 %v/v del corte 4 de cada ALC y el DB y el 10% v/v ALC sin cortar.

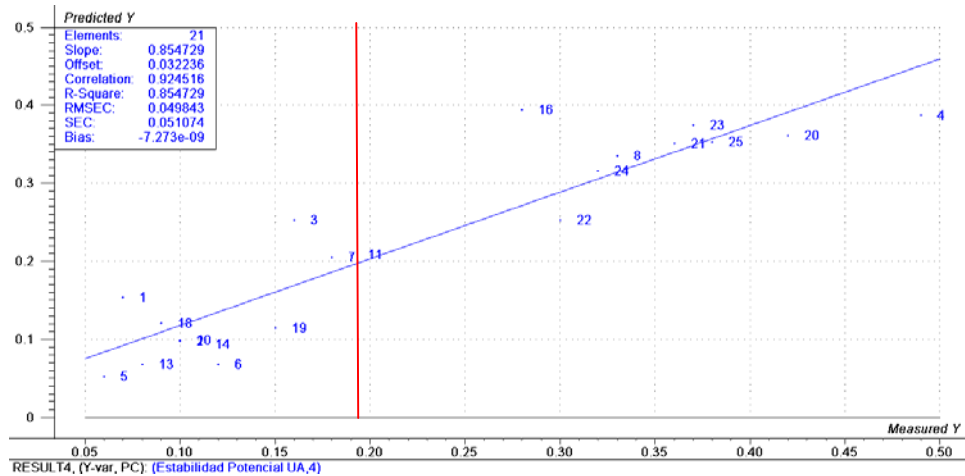


Figura 4. Gráfica de datos medidos de estabilidad potencial vs. datos calculados

Tabla 1. Matriz de datos experimentales para calibración y validación del modelo de primer orden

Número de muestra	Mezclas	Estabilidad
		Potencial medida experimentalmente (UA)
1	DB + 10%ALC A-corte 1	0,07
2	DB + 10%ALC A-corte 2	0,10
3	DB + 10%ALC A-corte 3	0,16
4	DB + 10%ALC A-corte 4	0,49
5	DB + 10%ALC B-corte 1	0,07
6	DB + 10%ALC B-corte 2	0,10
7	DB + 10%ALC B-corte 3	0,19
8	DB + 10%ALC B-corte 4	0,38
9	DB + 10%ALC C-corte 1	0,08
10	DB + 10%ALC C-corte 2	0,11
11	DB + 10%ALC C-corte 3	0,19
12	DB + 10%ALC C-corte 4	0,28
13	DB + 10%ALC D-corte 1	0,06
14	DB + 10%ALC D-corte 2	0,12
15	DB + 10%ALC D-corte 3	0,18
16	DB + 10%ALC D-corte 4	0,33
17	DB + 10%ALC E-corte 1	0,06
18	DB + 10%ALC E-corte 2	0,09
19	DB + 10%ALC E-corte 3	0,15
20	DB + 10%ALC E-corte 4	0,42
21	DB + 10%ALC A sin cortar	0,36
22	DB + 10%ALC B sin cortar	0,37
23	DB + 10%ALC C sin cortar	0,32
24	DB + 10%ALC D sin cortar	0,30
25	DB + 10%ALC E sin cortar	0,38

En la **figura 2** se puede apreciar que los valores predichos por el modelo propuesto y los valores medidos experimentalmente están muy cercanos entre sí, lo que demuestra el buen desempeño del modelo de regresión lineal múltiple para estas mezclas. Esta gráfica corresponde a la distribución de residuales donde se observa un comportamiento aleatorio para las 25 muestras, lo cual reafirma el adecuado desempeño del modelo. Los números en color rojo corresponden a las muestras usadas para la validación del modelo propuesto, mientras que las de color azul corresponden a las mezclas usadas en la calibración del modelo de regresión lineal.

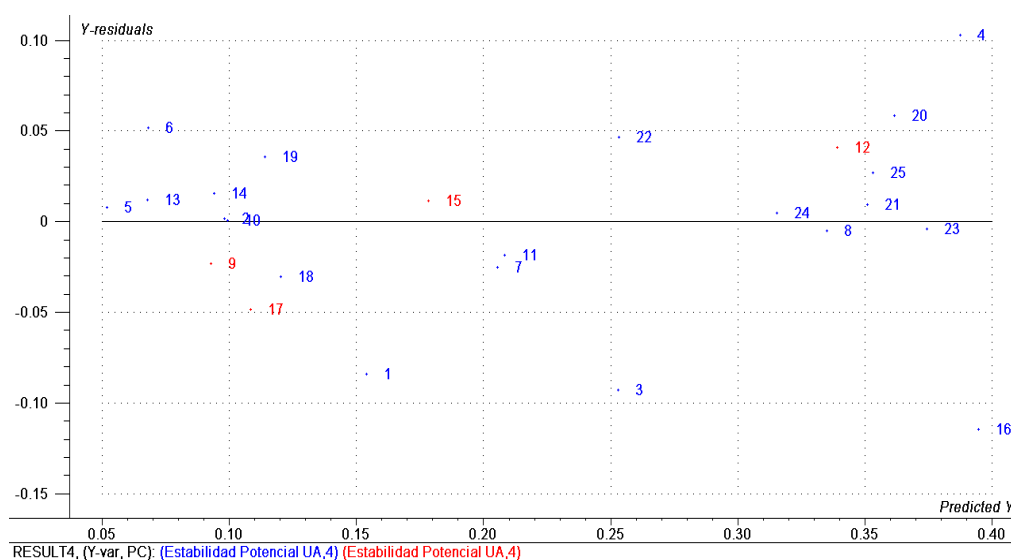


Figura 2. Distribución de residuales de las muestras de validación y calibración del modelo para la predicción de la estabilidad potencial.

Adicionalmente, en esta gráfica se observa que la mayor parte de los residuales de las muestras se encuentran dentro del rango de 0 y ± 0.1 solamente en dos casos particulares con las muestras 4 y 16, se superan estos valores. Esto muestra que a pesar del buen desempeño del modelo de regresión lineal empleado para predecir la estabilidad potencial en función de la concentración de especies químicas, para estas mezclas es necesario ampliar la base de datos con

muestras inestables potencialmente con el fin de ajustar un poco más los parámetros del modelo y reducir los residuales para este tipo de muestras.

Para este modelo de regresión lineal múltiple se encontraron los siguientes valores de cada uno de los coeficientes de regresión β . En la **tabla 2** se pueden apreciar los datos.

Tabla 11. Valores de los coeficientes de regresión del modelo.

Parámetro	Variable	X	Valor
β_0	Término independiente		-1,396
β_1	Nitrógeno Total	X1	1,022E-03
β_3	Saturados	X2	4,238E-02
β_3	Bencenos	X3	-4,668E-04
β_4	Naftenobencenos	X4	-4,790E-02
β_5	Dinaftenobencenos	X5	-1,689E-02
β_6	Naftalenos	X6	-8,120E-03
β_7	Acenaftenos	X7	2,313E-02
β_8	Fluorenos	X8	7,276E-03
β_9	Fenantrenos	X9	1,517E-02
β_{10}	Naftenofenantrenos	X10	5,812E-04
β_{11}	Benzotiofenos	X11	-7,265E-03
β_{12}	Dibenzotiofenos	X12	1,126E-03

De acuerdo con estos datos, la correlación encontrada es:

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & -1.396 + 1.02E - 3X_1 + 4.24E - 2X_2 - 4.67E - 4X_3 - 4.79E - 2X_4 \\
 & - 1.69E - 2X_5 - 8.12E - 3X_6 + 2.31E - 2X_7 + 7.28E - 3X_8 + 1.52E - 2X_9 \quad (1) \\
 & + 5.81E - 4X_{10} - 7.27E - 3X_{11} + 1.13E - 3X_{12}
 \end{aligned}$$

El análisis de regresión lineal multivariable, permitió establecer una relación entre las diferentes especies químicas y la estabilidad potencial. Como se puede apreciar en la **ecuación (1)**; siete de los parámetros hallados poseen signo positivo y seis de ellos poseen signo negativo.

Los resultados muestran que el orden de influencia de las especies químicas que poseen signo positivo sobre la variable respuesta corresponde a los saturados> acenaftenos> fenantrenos> fluorenos> dibenzotiofenos> nitrogenados> naftenofenantrenos es decir a medida que aumenta la concentración de estas especies químicas, mayor será la estabilidad potencial.

Mientras que el orden de influencia de las especies que poseen signo negativo sobre la variable respuesta corresponden a los naftenobencenos> dinaftenobencenos> naftalenos> benzotiofenos> bencenos, lo cual indica que a medida que aumenta la concentración de estas especies químicas, disminuye la estabilidad potencial.

De acuerdo con la norma ASTM D6748, los valores superiores a 0.2UA se pueden considerar como inestables potencialmente; lo cual permite concluir que los parámetros que poseen signo positivo serán los que impactan negativamente la variable respuesta. En resumen, se puede apreciar que los compuestos diaromáticos, triaromáticos, dibenzotiofenos y compuestos nitrogenados son los que influyen de manera negativa sobre la estabilidad potencial para este tipo de mezclas. Estos resultados concuerdan con los encontrados en literatura donde se reporta que el contenido de algunas especies azufradas participan en la formación de sedimentos dentro del combustible^[6], sin embargo se puede apreciar que los benzotiofenos en este caso tienen un efecto positivo sobre la variable de respuesta.

Por otra parte, también se puede apreciar que el contenido de nitrógeno influye sobre la estabilidad potencial de manera negativa, es decir que a medida que aumenta el contenido de estas especies, aumenta la estabilidad. Esto a su vez también concuerda con lo reportado en la literatura. Sin embargo, se puede notar que el valor del parámetro hallado es más pequeño comparado con los otros parámetros de la correlación.

Para el caso de la correlación matemática que permitiera definir la relación entre la estabilidad potencial Y_2 y la composición química; al incluir las mezclas entre el DB y el ALC (PIE-315°C) dentro de la base de datos para obtener el modelo, no se observa una buena correlación.

Como se puede apreciar en la **figura 3**; usando la correlación calculada descrita anteriormente para Y_2 los resultados obtenidos superan el 10% de error relativo. Si analizamos los resultados obtenidos en la medición de esta variable para estas mezclas se observan algunos valores negativos medidos y a su vez calculados que provocan errores grandes al incluir estas mezclas dentro del modelo. Esto al parecer puede deberse a errores producidos en la medición de la variable estabilidad potencial. Aún es claramente observada las fallas que se tienen con respecto a la medición de esta técnica.

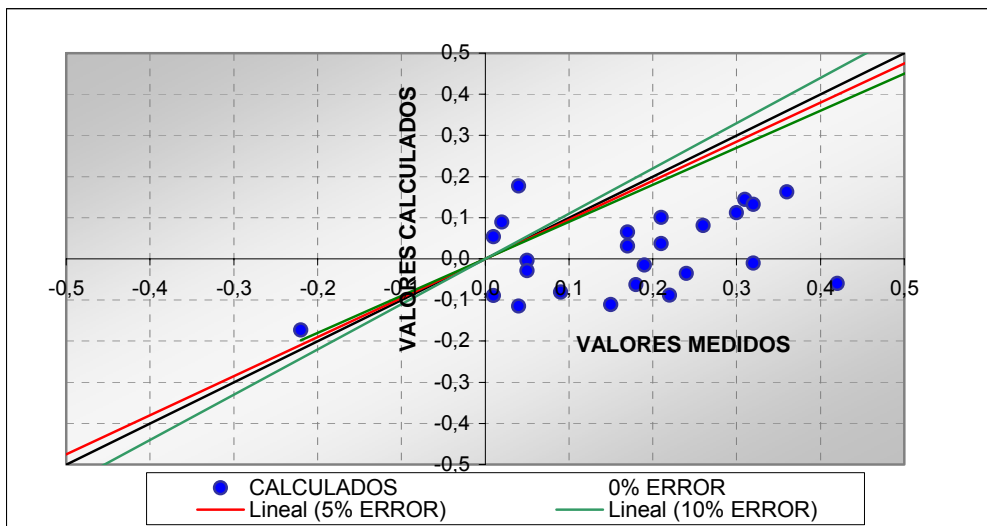


Figura 5. Resultados de datos calculados y medidos de estabilidad potencial usando la ecuación matemática 1 para las mezclas entre el DB y el corte de ALC reconstruido (PIE-315°C). Errores relativos al 5 y 10%.

