



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**DIAGNÓSTICO DE LA CALIDAD DE LAS GASOLINAS REGULAR
Y SUPERIOR IMPORTADAS A GUATEMALA EN FUNCIÓN DEL
CONTENIDO DE AROMÁTICOS, OLEFINAS,
BENCENO Y OCTANAJE**

Magda María Juárez Velásquez

Asesorado por el Ing. Max Fernando Álvarez Román

Guatemala, abril de 2007

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**DIAGNÓSTICO DE LA CALIDAD DE LAS GASOLINAS REGULAR
Y SUPERIOR IMPORTADAS A GUATEMALA EN FUNCIÓN DEL
CONTENIDO DE AROMÁTICOS, OLEFINAS,
BENCENO Y OCTANAJE**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

MAGDA MARÍA JUÁREZ VELÁSQUEZ

ASESORADO POR EL ING. MAX FERNANDO ÁLVAREZ ROMÁN

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, ABRIL DE 2007

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

DIAGNÓSTICO DE LA CALIDAD DE LAS GASOLINAS REGULAR Y SUPERIOR IMPORTADAS A GUATEMALA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE AROMÁTICOS, OLEFINAS, BENCENO Y OCTANAJE,

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 22 de marzo de 2006.

Magda María Juárez Velásquez

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Glenda Patricia García Soria
VOCAL II	Inga. Alba Maritza Guerrero de López
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
EXAMINADOR	Ing. César Alfonso García Guerra
EXAMINADORA	Inga. Lorena Victoria Pineda Cabrera
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

ACTO QUE DEDICO A:

- DIOS** Por ser la fuerza que ha guiado mis pasos.
- MI MADRE** Magda Velásquez Miranda, por ser la principal impulsadora, compañía y más que madre ser una gran amiga.
- MI PADRE** Manuel José Juárez Muñoz, por haber dejado sabiamente el legado que me ha convertido en lo que soy.
- MIS ABUELITOS** María Miranda y Pedro Velásquez, por darme un ejemplo de esfuerzo a seguir y ser inspiración para mejorar cada día.
- MIS TÍOS** Edwin, Dulis, Erendida, Pedro, Maribel, Rubén, Ildefonso, Lourdes y Marvin Velásquez Miranda, por estar en todos los momentos importantes de mi vida, por su ayuda y haber sido mis mejores consejeros.
- MIS PRIMOS Y FAMILIA** A mis primos y familia extendida, muy especialmente a Ana Beatriz Velásquez Solís, por ser como una hermana para mí.
- MIS AMIGOS** Que han sido un pilar importante en mi vida, por el apoyo, la confianza y la fé que han puesto en mí, les estaré siempre agradecida.

AGRADECIMIENTOS A:

ING. CESAR GARCÍA	Por la asesoría, consejo y revisión de este trabajo de graduación.
ING. WILLIAMS G. ALVAREZ	Por el apoyo y la dedicación que brinda a los estudiantes de la Escuela de Ingeniería Química.
INGA. LORENA PINEDA	Por su colaboración y entrega con los estudiantes de EPS y la ayuda prestada en la elaboración de este proyecto.
ING. CESAR CORADO	Por su apoyo y guía en la duración del proyecto en el Ministerio de Energía y Minas.
ING. MAX ÁLVAREZ	Por la asesoría brindada.
PERSONAL Y AMIGOS DEL MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS	Por haberme ofrecido sus consejos y compañía.
UNIVERSIDAD SAN CARLOS DE GUATEMALA	Por haber sido la casa de estudios que me preparó para desenvolverme profesionalmente.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTADO DE SÍMBOLOS	XV
GLOSARIO	XIX
RESUMEN	XXIII
OBJETIVOS	XXV
INTRODUCCIÓN	XXVII
ANTECEDENTES	XXIX

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Tipos de petróleo	1
1.2 Gasolinas	5
1.3 Tipos de hidrocarburos	8
1.4 Octanaje	12
1.5 Aditivos	15
1.6 Efectos sobre la salud y el medio ambiente de las gasolinas	18
1.7 Regulación de características en las gasolinas	25
1.8 Nacimiento del ente regulador de hidrocarburos en Guatemala y sus funciones	28
1.9 La Nómina de Productos Petroleros	29

2 JUSTIFICACIÓN	
2.1 Justificación técnica	33
2.2 Justificación económica	34
2.3 Justificación social	35
3. METODOLOGÍA	
3.1 Fase de investigación	37
3.2 Fase de servicio técnico	38
3.2 Fase de servicio docente	39
4 RESULTADOS	
4.1 Resultados servicio de investigación	41
4.1.1 La ley de Comercialización de Hidrocarburos y Nómina de Productos Petroleros	41
4.1.2 Características, métodos de análisis, y especificaciones denominaciones de calidad de acuerdo a lo requerido por la Nómina de Productos Petroleros	45
4.1.2.1 Método ASTM D-2699 para obtener octanaje	45
4.1.2.2 PetroSpec para obtener número de octano, contenido de olefinas, aromáticos y benceno	48
4.1.2.3 Métodos ASTM D-1319 para obtener contenido de aromáticos y olefinas	50
4.1.3 Efectos del contenido de aromáticos, olefinas y benceno en el motor, el medio ambiente y	

los seres vivos.	54
4.2 Resultados fase servicio técnico	
4.2.1 Análisis entre laboratorios	60
4.2.2 Análisis de cumplimiento de especificaciones de Nómina de Productos Petroleros en función del octanaje	71
4.2.3 Gráficos de control para proponer límites numéricos de octanaje RON, contenido de aromáticos totales, olefinas y benceno	73
4.2.4 Gráficas de control para proponer proporciones de contenido de aromáticos totales, olefinas y benceno en función del octanaje.	81
4.3 Resultados de fase servicio docente	85
5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	87
	99
CONCLUSIONES	
RECOMENDACIONES	103
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
APÉNDICE	109

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1. Polimerización	4
2. Isomerización	7
3. Distribución del número de carbonos en las gasolinas superior y regular	9
4. Punto de ebullición y número de carbonos en función de su distribución en las gasolinas	10
5. Hidrocarburos con mismo número de carbonos pero diferente estructura	11
6. Isoctano (2,2,4-trimetilpentano)	13
7. Heptano	13
8. Concentraciones máximas de aditivos	17
9. Contribución de contaminantes producidos por los vehículos	20
10. Concentración de dióxido de carbono en la atmósfera	21
11. Motor utilizado en norma ASTM D-2699	45
12. Buretas para preparación de soluciones patrón de isooctano-heptano	46
13. Variación de la desviación estándar en función del octanaje	47
14. PetroSpec	48
15. Columnas de adsorción	51
16. Colores en columnas de adsorción para determinar el	

contenido de aromáticos, olefinas y saturados	52
17. Reproducibilidad y repetitividad para muestras la norma ASTM D-1319	53
18. Niveles de polución en California, Estados Unidos, del año 1973 al 2002	54
19. Límites federales de emisiones de automóviles de pasajeros en Estados Unidos	56
20. Estándares de calidad para el aire de Unión Europea	58
21. Especificaciones de emisiones en Japón	58
22. Octanaje RON de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	61
23. Aromáticos totales de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	61
24. Porcentaje en volumen de olefinas de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	62
25. Benceno de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	62
26. Octanaje RON de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	63

27. Aromáticos totales de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	63
28. Porcentaje en volumen de olefinas de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	64
29. Benceno de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B	64
30. Desviación estándar entre laboratorios de las características de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas del mismo lote por compañía importadora de gasolina regular	65
31. Desviación estándar entre laboratorios de las características de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas del mismo lote por compañía importadora de gasolina superior	65
32. Porcentaje de error de las características de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas por laboratorios independientes, tomando como dato teórico al MEM de gasolina regular	66
33. Porcentaje de error de las características de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas por laboratorios independientes, tomando como dato teórico al MEM de gasolina superior	66

34. Porcentaje de error del octanaje RON en gasolina regular analizadas por laboratorios independientes	67
35. Porcentaje de error del contenido de aromáticos totales de gasolina regular analizadas por laboratorios independientes	67
36. Porcentaje de error del contenido de olefinas de gasolina regular analizadas por laboratorios independientes	68
37. Porcentaje de error del contenido de benceno de gasolina regular analizadas por laboratorios independientes	68
38. Porcentaje de error del octanaje RON de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes	69
39. Porcentaje de error del contenido de aromáticos totales de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes, tomando como dato teórico al MEM	69
40. Porcentaje de error del contenido de olefinas de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes	70
41. Porcentaje de error del contenido de benceno de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes	70
42. Octanaje RON de gasolina regular analizada en MEM de enero-septiembre 2006, mínimo 88 octanos en Nomina de Productos Petroleros	71
43. Índice de octano gasolina regular analizada en MEM enero-septiembre 2006, mínimo 83 octanos en Nomina de Productos Petroleros	71

44. Octanaje RON de gasolinas superior analizadas en MEM de enero-septiembre 2006, mínimo 95 octanos en Nomina de Productos Petroleros	72
45. Índice de octano de gasolina superior analizada en MEM de enero-septiembre 2006, mínimo 89 octanos en Nomina de Productos Petroleros	72
46. Límites propuestos de número de octano RON de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006	73
47. Límites propuestos de número de octano MON de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006	74
48. Límites propuestos de índice de octano de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006	74
49. Límites propuestos de contenido de aromáticos totales de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006	75
50. Límites propuestos de contenido de olefinas de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006	75
51. Límites propuestos de contenido de benceno de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006	76
52. Límites propuestos de número de octano de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006	77
53. Límites propuestos de número de octano MON de gasolina superior analizada en el período de enero-	

septiembre año 2006	77
54. Límites propuestos de índice de octano de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006	78
55. Límites propuestos de contenido de aromáticos totales de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006	78
56. Límites propuestos de contenido de olefinas de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006	79
57. Límites propuestos de contenido de benceno, gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006	79
58. Contenido de aromáticos totales/contenido de olefinas en función del octanaje de gasolina regular	81
59. Contenido de benceno/contenido de olefinas en función del octanaje de gasolina regular	81
60. Contenido de aromáticos totales/contenido de benceno, en función del octanaje de gasolina regular	82
61. Contenido de olefinas/contenido de aromáticos totales en función del octanaje de gasolina superior	83
62. Contenido de olefinas/contenido de benceno en función del octanaje de gasolina superior	83
63. Contenido de aromáticos totales/contenido de benceno en función del octanaje de gasolina superior	84
64. Campana de probabilidades de límites de gráficas de control	130

TABLAS

I	Contaminantes y efectos que tienen sobre la salud y el medio ambiente	22
II	Formas de contaminación y manera en que se expone la salud y el medio ambiente	23
III	Efecto que tiene la disminución de contaminantes en las gasolinas	25
IV	Características de las gasolinas superior y regular de la Nomina de Productos Petroleros del año 2006	30
V	Diferencias entre Nominas de Productos Petroleros publicadas anteriormente en comparación con la actual	42
VI	Característica de número de octanos, métodos árbitro y alternativos, valores mínimos para gasolinas regular y superior de acuerdo a Nomina de Productos Petroleros noviembre 2005	43
VII	Característica de contenido de aromáticos totales, olefinas, benceno, métodos árbitro y alternativos para análisis de gasolinas regular y superior de acuerdo a Nomina de Productos Petroleros noviembre 2005	44
VIII	Normativas de gasolinas utilizadas en Brasil	54
IX	Métodos utilizados en cada laboratorio para análisis de gasolinas regular y superior	60
X	Porcentaje de gasolinas que cumplieron con las especificaciones mínimas de octanaje requeridas por la Nomina de Productos Petroleros en el período de análisis de enero a septiembre del año 2006	73

XI	Límites propuestos para gasolina regular de octanaje, contenido de aromáticos, olefinas y benceno	76
XII	Límites propuestos para gasolina superior de octanaje, contenido de aromáticos, olefinas y benceno	80
XIII	Proporciones propuestas para gasolina regular	82
XIV	Proporciones propuestas para gasolina superior	84
XV	Datos analizados de gasolina regular en laboratorios independientes y MEM de los embarques monitoreados	109
XVI	Datos analizados de gasolina superior en laboratorios independientes y MEM de los embarques monitoreados	110
XVII	Datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM importadora 1	110
XVIII	Datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM importadora 2,3,4	111
XIX	Datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM importadora 1, 2, 3	112
XX	Datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM importadora 3,4	114
XXI	Desviación estándar de datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM y laboratorios A y B	119
XXII	Desviación estándar de datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM y laboratorios A y B	119
XXIII	Porcentaje de error de datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM y laboratorios A y B	120
XXIV	Porcentaje de error de datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM y laboratorios A y B	120
XXV	Media, desviación estándar, límites superior e inferior utilizando 1 y 2 sigma de datos analizados de gasolina	121

regular en laboratorios MEM

XXVI	Media, desviación estándar, límites superior e inferior utilizando 1 y 2 sigma de datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM	121
XXVII	Proporciones de datos analizados de gasolina regular	122
XXVIII	Proporciones de datos analizados de gasolina superior	123
XXIX	Proporciones de datos analizados de gasolina superior continuación tabla anterior	125
XXX	Media, desviación estándar, límites superior e inferior utilizando 1 y 2 sigma de proporciones para gasolina regular	125
XXXI	Media, desviación estándar, límites superior e inferior utilizando 1 y 2 sigma de proporciones para gasolina superior	126
XXXII	Datos que cumplen con los límites propuestos de gasolina regular	127
XXXIII	Datos que cumplen con los límites propuestos de gasolina superior	128

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
AAM	Alianza de fabricantes de automóviles (<i>Alliance Automobile of Manufacturers</i>)
API	Instituto americano del petróleo (<i>American Petroleum Institute</i>)
ASTM	Sociedad americana de pruebas y materiales (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
°C	Grados centígrados
CEN	Comité europeo para la estandarización (<i>European Comite for Standardization</i>)
CGSB	Buró canadiense para la estandarización (Canadian General Standard Borrad)
cm³	Centímetros cúbicos
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
EPA	Agencia de protección del medio ambiente (<i>Environmental Protection Agency</i>)
°F	Grados Fahrenheit

FCC	Craqueo catalítico fluidizado (<i>Fluid Catalitic Cracking</i>)
H₂O	Agua
ISO	Organización internacional para la estandarización (<i>Internacional Standard Organization</i>)
JSA	Asociación para la estandarización japonesa (<i>Japan Standard Association</i>)
L	Litro
Linf	Límite inferior
Lsp	Límite superior
%masa	Porcentaje en masa
MTT	Metilciclopentadienil tricarbonil
MTBE	Metil terbutil éter
mg/l	Miligramos por litro
mL	Mililitro
mmHg	Milímetros de mercurio
MON	Por sus siglas en inglés <i>Motor Octane Number</i>
MEM	Ministerio de Energía y Minas
kPa	Kilopascales

ppm	Partes por millón
r²	Coefficiente de correlación
RON	Por sus siglas en inglés <i>Research Octane Number</i>
SAE	Sociedad de ingeniería automovilística (<i>Society of Automotive Engineers</i>)
TAME	Teramil éter
%vv	Porcentaje en volumen

GLOSARIO

Aditivo	Sustancia que se agrega a las gasolinas para mejorar características.
Alcanos	Hidrocarburos de fórmula general C_nH_{2n+2} que pueden ser ramificados o de cadena lineal, tienen enlaces simples entre dos átomos de carbono en la molécula C-C.
°API	Escala que se relaciona en proporción inversa a la densidad relativa o peso específico a 60°C/60°F, representa la densidad determinada a temperatura ambiente con hidrómetros especiales, corregidos a 60°F.
Benceno	Hidrocarburo aromático con un anillo de seis carbonos sin ramificaciones.
Catalizador	Sustancia que acelera una reacción química, sin intervenir en la reacción.
Craqueo	Rotura de hidrocarburos de alto peso molecular para descomponerlos en hidrocarburos más livianos.
Destilación	Proceso por el que se calienta un líquido llevándolo

hasta su punto de ebullición, removiendo los vapores a través de aparatos de enfriamiento y condensación, y recolectando el líquido condensado.

Gasolina	Combustible utilizado en motores de combustión interna, se obtiene al refinar el petróleo, es una mezcla de cientos de hidrocarburos como parafinas, olefinas, aromáticos, incluyendo pequeñas cantidades de benceno, tolueno y xileno.
Gomas	Productos que se forman como un residuo pegajoso y gomoso.
Hidrocarburos aromáticos	Hidrocarburos insaturados que presentan uno o más anillos bencénicos en su molécula.
Hidrocarburos olefínicos	Hidrocarburos insaturados con uno o más enlaces dobles entre dos átomos de carbono en la molécula $C=C$, que tienen configuración en cadenas normales o ramificadas.
Hidrocarburos nafténicos	Conforman la serie homóloga de los cicloalcanos con fórmula general C_nH_{2n} , son también hidrocarburos saturados, pero contienen uno o más anillos en su estructura molecular.
Hidrocarburos parafínicos	La conforman alcanos de fórmula general C_nH_{2n+2} y sus isómeros.

Muestreo	Se selecciona una porción representativa del producto para analizar su calidad y características.
Número de octanos MON	Por las iniciales en inglés <i>Motor Octane Number</i> , octanaje analizado en un motor a condiciones de prueba más severas, utilizando mayores revoluciones del motor patrón.
Número de octanos RON	Por sus iniciales en inglés <i>Research Octane Number</i> , es el % volumétrico de isoctano (2,2,4-trimetilpentano) con base de 100 (cien) octanos en una mezcla de n-heptano con base 0 (cero) octanos, que detona con la misma intensidad que la muestra, cuando son comparadas utilizando un motor patrón.
Olefina	Hidrocarburo con uno o más, dobles enlaces, en su estructura de carbono.
Ozono	Gas incoloro, alótropo del oxígeno con molécula O ₃ .
Parámetro	Características que son evaluadas. Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad.

RESUMEN

La gasolina que se consume en Guatemala es importada de otros países por cuatro importadoras operantes en el país. El análisis de las gasolinas se realiza en tres laboratorios, uno estatal que es del Ministerio de Energía y Minas y dos laboratorios independientes con capacidad para procesar las muestras.

El ente rector en Guatemala, en materia de hidrocarburos, es el Ministerio de Energía y Minas, se creó la Ley de Hidrocarburos que en su artículo 10 establece que se debe publicar cada año una Nómina de Productos Petroleros que se deben apegar todos los productos que allí se especifican. La característica más importante para determinar si la gasolina es superior o regular es el octanaje, por lo que tiene definidas especificaciones mínimas ha cumplir las gasolinas importadas a Guatemala. Algunas características como el contenido de aromáticos, olefinas y benceno, no tienen definido un valor numérico máximo en la Nómina de Productos Petroleros.

Debido a que las características anteriormente nombradas son dañinas para el medio ambiente y los seres vivos se debe contar con límites numéricos.

En el presente estudio se proponen valores numéricos de contenido de aromáticos, olefinas y benceno, a partir de los análisis realizados en el Ministerio de Energía y Minas en el periodo de enero a septiembre del año 2006, también proporciones entre las características anteriores para obtener un mejor octanaje.

Se evaluó a los laboratorios independientes operantes en Guatemala encontrando que el que más se apega a los resultados obtenidos por el laboratorio de Energía y Minas es el laboratorio B, en octanaje de ambas gasolinas, contenido de olefinas y benceno de las gasolinas superiores, mientras que el laboratorio más exacto, al analizar contenido de aromáticos de ambas gasolinas fue el laboratorio A, al igual que al analizar el contenido de olefinas de las gasolinas regular.

Los laboratorios independientes no utilizan los mismos métodos de análisis que el Ministerio de Energía y Minas. El método más preciso fue el utilizado para analizar el contenido de benceno, en las gasolinas regular y superior, el método menos preciso y exacto fue el utilizado para evaluar el contenido de olefinas y aromáticos. La característica más exacta analizada en ambos laboratorios es el octanaje RON.

También se analizó si las gasolinas que ingresaron al país en ese período cumplieron con las especificaciones mínimas de octanaje de acuerdo a la Nómina de Productos Petroleros, siendo positivos los resultados ya que todas las muestras de gasolina regular sobrepasaron el límite y el 82% de las gasolinas superiores lo hicieron también.

Al proponer nuevos límites en contenido de aromáticos, olefinas y benceno, se observó que ninguno superó los parámetros numéricos utilizados en otros países con regulaciones al respecto.

Las proporciones de las características de contenido de aromáticos, benceno y olefinas ayudan a conseguir mejores octanajes al variar la proporción de aromáticos sobre las otras características en el caso de la gasolina regular, mientras que al aumentar la proporción de olefinas se mejora el octanaje de las gasolinas superiores.

OBJETIVOS

- **General**

Realizar un diagnóstico de la calidad de las gasolinas regular y superior importadas a Guatemala en el período de análisis de enero a septiembre del año 2006 en función del octanaje, contenido de aromáticos, olefinas y benceno

- **Específicos**

1. Investigar los métodos para analizar las características de contenido de aromáticos, olefinas, benceno y octanaje que se utilizan usando normas ASTM y métodos alternativos, en los laboratorios de Guatemala con capacidad para realizar análisis a las gasolinas.
2. Analizar, bibliográficamente, los efectos que tienen las características estudiadas en el motor, el medio ambiente y los seres vivos.
3. Diagnosticar si las gasolinas que ingresaron al país en el periodo de enero a septiembre del año 2006 cumplen con las

especificaciones de la Nomina de Productos Petroleros con los datos suministrados del MEM en función del octanaje.

4. Evaluar los resultados de los tres laboratorios que analizan gasolinas en Guatemala para determinar las características de contenido de aromáticos, olefinas, benceno y octanaje.
5. Determinar rangos numéricos y proporciones, por gráficas de control, de los valores que actualmente sólo se reportan, como contenido de olefinas, benceno y aromáticos, para proponerlos en la Nomina de Productos Petroleros.

INTRODUCCIÓN

La gasolina es ampliamente utilizada en todo el mundo como fuente de energía, ya que almacena grandes cantidades de energía calorífica que puede ser aprovechada transformándola en otro tipo de energía.

El proyecto de Ejercicio Profesional Supervisado que se realizó tuvo como motivación evaluar las características de contenido de aromáticos, benceno, olefinas y octanaje de las gasolinas importadas al país. Se evaluó el cumplimiento con las especificaciones de calidad emitidas de acuerdo a lo estipulado en el artículo 10 del Decreto Número 109-97 e impuestas por el ente rector de Hidrocarburos en Guatemala, Ministerio de Energía y Minas (MEM), durante el periodo de análisis de enero a septiembre del año 2006.

Se compararon los resultados de los análisis realizados por laboratorios independientes y los del MEM sobre las mismas muestras. Se hizo una evaluación de las proporciones de contenido de aromáticos, benceno y olefinas para obtener el mejor octanaje sin afectar el medio ambiente, proponiendo límites en los porcentajes anteriormente nombrados.

El proyecto es importante para el país, ya que se llegó a límites numéricos para las características de contenido de aromáticos, olefinas y benceno, al no existir actualmente en la Nómina de Productos Petroleros estos límites, se puede proponer su inclusión en la Nómina.

Se compararon los datos obtenidos de los laboratorios del Ministerio de Energía y Minas en el periodo de enero a septiembre del año 2006 con los análisis hechos en laboratorios independientes. Esto es importante, ya que si los productos importados no cumplen con las especificaciones del MEM, se sancionan a las importadoras. Esto provoca que ellas presenten análisis hechos en laboratorios independientes, al comparar los resultados obtenidos en este estudio, se evaluó la calidad de la información obtenida en dichos laboratorios y la gasolina que ingresa al país, para su comercialización

ANTECEDENTES

Para obtener gasolina se necesita que el crudo sea nafténico o realizar procesos, como el craqueo catalítico fluidizado al petróleo, para convertir cadenas largas de hidrocarburos en otros más ligeros.

El petróleo extraído de los pozos guatemaltecos tiene un alto contenido de azufre, es en su mayoría asfáltico y no cumple con las especificaciones de calidad requeridas de acuerdo a la Nómina de Productos Petroleros, por tener un octanaje inferior al solicitado por las normas de calidad y mayor contenido de azufre del aceptado para comercializarse en Guatemala.

Por estas razones es que el petróleo que se refina en Guatemala se destina para otros usos, como asfalto y diesel, pero no para gasolinas, ya que se necesitaría una planta con capacidad para reducir el contenido de azufre a límites permisibles por la Nomina de Productos. Actualmente existe una planta, con la que se logra disminuir a 1.5% en masa de azufre, pero aún se encuentra por encima de las características necesarias para comercializarse en el país.

La cantidad de petróleo y composición para producir gasolinas en Guatemala es muy reducida y la inversión monetaria en una planta de craqueo catalítico fluidizado de reformación catalítica u otro tipo de planta para refinar la gasolina es alta, por lo que no se cuenta en el país aún con una refinadora capaz de producir gasolinas de alta calidad.

El octanaje que se obtiene en las gasolinas es importante, pero también hay que tomar en consideración los efectos ambientales que tiene el azufre, ya

que al no contar en Guatemala con una planta que logre reducir dicho porcentaje en el crudo, no es posible que se comercialice dentro del país.

La mayoría del petróleo que se extrae en Guatemala se exporta y una pequeña porción se refina para asfaltos y Diesel.

Ya que no se produce gasolina con el petróleo que se obtiene en Guatemala, el país importa gasolinas, que llegan al país en su mayoría vía marítima de países como Venezuela y Estados Unidos de Norteamérica.

El ente regulador de las gasolinas que ingresan a Guatemala es el Ministerio de Energía y Minas (MEM). Mediante el Decreto Número 109-97 se emitió la Ley de Comercialización de Hidrocarburos, en el artículo 10 se expresa que la Dirección General de Hidrocarburos publicará anualmente una Nómina de Productos Petroleros con sus respectivas denominaciones, características y especificaciones mínimas de calidad, las que se aplican a todas las prácticas controladas por la Dirección General de Hidrocarburos dentro del territorio nacional. Dicha Nómina debe publicarse todos los años en el mes de noviembre.

La Nómina de Productos Petroleros se aplica a todas las prácticas controladas por la Dirección General de Hidrocarburos, dentro del territorio nacional.

En la Nómina de Productos Petroleros se especifican las características, los métodos de análisis y los valores permisibles de cada característica.

Para algunas de las características como el contenido de aromáticos totales, olefinas y benceno no se han definido rangos numéricos, por lo que sólo

se reporta el resultado obtenido de acuerdo al método. Regular estas características es importante ya que son tóxicas para el medio ambiente, para el hombre y también dañinas para el motor.

El octanaje es una de las características más importantes, tiene un mínimo definido y de acuerdo a este se dividen, en gasolina regular con RON mínimo de 88 y gasolina superior con RON mínimo de 95.

Identificación del problema:

1. Se necesitan definir las características, documentar los métodos utilizados para identificar el contenido de olefinas, aromáticos, benceno y octanaje. Estas características serán estudiadas en las gasolinas regular y superior que se importan al país.
2. No se ha realizado una comparación de resultados numéricos de los datos obtenidos al analizar muestras del mismo lote por el laboratorio del Ministerio de Energía y Minas (MEM) y laboratorios privados.
3. El monitoreo de contenido de aromáticos, benceno y olefinas reportados en la importación de gasolinas superior y regular no tiene un rango numérico definido, por lo que es necesario realizar una interpretación de los datos obtenidos de enero a septiembre del año 2006 de las gasolinas importadas en Guatemala, para proponer rangos de dichas características en las gasolinas y encontrar relaciones entre las proporciones de las características antes mencionadas, y el octanaje.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Tipos de petróleo

El petróleo es la fuente principal de hidrocarburos en la mayoría de países, es extraído de los lechos geológicos continentales y marítimos, es color negro y contiene hidrocarburos con o sin otros elementos metálicos, azufre, nitrógeno, etc. El petróleo esta dispuesto de sustancias en estado gaseoso, liquido o solidó dependiendo de los compuestos de los que este conformado y las condiciones de temperatura y presión.

Hay diferentes tipos de petróleo, con diferentes mezclas de hidrocarburos y número de carbonos, que pueden ser de cadena recta, ramificada o cadena cíclica.

La composición del petróleo varía dependiendo del área geológica de donde se extraiga el crudo. Por ejemplo, el petróleo obtenido en Pensilvania, Estados Unidos, tiene casi 75% de alcanos, 18% de cicloalcanos y 7% de compuestos aromáticos, mientras que en California, Estados Unidos, el petróleo contiene 35% de alcanos, 54% de cicloalcanos y 11% de aromáticos. (Ref. 9 *Wingrove* 134)

Dependiendo de su composición se pueden obtener diferentes productos del petróleo, si son de base parafínica, se puede refinar el petróleo para producir lubricantes y aceites combustibles de usos domésticos.

Si el petróleo es de base nafténica se producen combustibles para motores de combustión interna.

Si el crudo es de base asfáltica, se producen buenos asfaltos y aceites combustibles.

Al extraer el petróleo, el crudo puede ser de consistencia ligera y de color tenue como cidra de manzana o espeso y negro. Los crudos de consistencia ligera tienen densidades altas según el Instituto Americano de petróleo (API) por sus siglas en inglés *American Petroleum Institute* y son llamados crudos de alta densidad, los crudos espesos son de baja densidad. Los crudos de alta densidad contienen más gasolina natural y menores cantidades de azufre y nitrógeno, lo que los hace más fáciles de refinar. Al clasificar a los crudos en función de su densidad el American Petroleum Institute los cataloga:

- Ligeros: Densidad API mayor de 30 grados
- Intermedios: Densidad API entre 20 y 30 grados
- Pesados: Densidad API menor entre 10 y 20 grados

Con técnicas modernas de refinamiento es posible convertir crudos de baja densidad en productos de alto valor como gasolina. Refinar crudos de baja densidad requiere de equipos complejos y costosos, además de más pasos de proceso y más energía.

A finales de 1800 se utilizó la destilación para separar los diferentes productos del petróleo. En éste proceso se aprovecha la diferencia de puntos de ebullición de los hidrocarburos que contiene el crudo. Cada producto fue

clasificado por rangos de temperatura de ebullición, condensando los vapores a presión atmosférica.

En la actualidad para separar los productos del petróleo se utilizan métodos como la destilación fraccionada para producir diversas fracciones. Se utiliza una columna fraccionaria la cual por medio de platos permite mayor contacto entre los vapores del petróleo que ascienden con el líquido condensado que desciende, al producirse el intercambio de masa los hidrocarburos con menor punto de ebullición se convierten al estado gaseoso y los gases del petróleo con mayor punto de ebullición pasan a estado líquido.

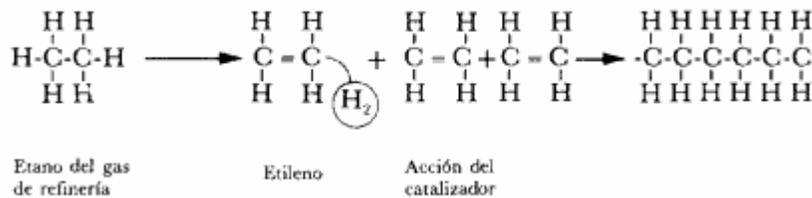
Se utilizan básicamente dos procesos para la producción de gasolinas, la desintegración térmica y la desintegración catalítica.

En la desintegración térmica se emplea temperatura y presión alta para romper las moléculas, los hidrocarburos producidos son en su mayoría hidrocarburos de dobles enlaces, se les llama olefinas ligeras si son de C_2 a C_4 , en el caso de ser de C_5 a C_9 se adicionan a las gasolinas para elevar el octanaje. Ya que las olefinas son muy reactivas, se polimerizan y forman gomas, se debe añadir aditivos que inhiban la formación de gomas para no perjudicar al motor.

La desintegración catalítica usa temperaturas y presión para romper moléculas, pero son menores que en la desintegración térmica, ya que los catalizadores lo permiten y aumentan la velocidad de reacción, también actúan haciendo que las moléculas se rompan de cierta manera. En los procesos de desintegración catalítica se usan las fracciones del petróleo que contienen de C_{14} a C_{20} , al desintegrarse contiene hidrocarburos altamente ramificados, tanto parafínicos como olefínicos, lo que le da un alto índice de octano.

Las olefinas ligeras también pueden ser utilizadas en las gasolinas al unir las entre sí, elevando el largo de sus moléculas, este proceso se puede llevar a cabo de dos formas, por polimerización utilizando catalizadores, a esta gasolina se le llama gasolina polimerizada.

Figura 1. **Polimerización**



Fuente: Ref. 7 Schifter, López. Usos y abusos de la gasolina

El otro proceso es por alquilación, que es una reacción química entre una olefina con una parafina ramificada en presencia de un catalizador, el producto es ramificado, a esta gasolina se le llama gasolina alquilada, tiene un alto índice de octano debido principalmente a las ramificaciones de los hidrocarburos que lo forman.

El craqueo catalítico fluidizado (FCC) por sus siglas en inglés *Fluid Catalytic Cracking* es utilizado para romper cadenas de hidrocarburos de elevado peso molecular a compuestos más ligeros mediante la aplicación de calor y presión. Se utiliza un catalizador similar a arcilla en forma de terrones, píldoras, granos pequeños o como polvo superfino cuya acción desintegradora sumada a la del calor y presión favorece el fraccionamiento de componentes más livianos para obtener más y mejor gasolina. El catalizador hace posible utilizar menor presión y calor a la vez que aumenta la velocidad de reacción. En el craqueo catalítico fluidizado circulan vapor, aire y catalizador pulverizado a elevadas temperaturas lo que rompe las cadenas para obtener hidrocarburos

más ligeros. El craqueo permite que de un barril de petróleo crudo se extraiga dos veces mayor cantidad que por simple destilación.

El craqueo catalítico fluidizado (FCC) produce gasolinas con alto octanaje, pero es químicamente menos estable comparado con otros componentes de la gasolina ya que tiene un contenido de olefinas alto. Las olefinas en la gasolina son responsables de la formación de depósitos poliméricos en tanques de almacenamiento, ductos de combustible e inyectores. El FCC es una importante fuente de C₃-C₄ olefinas e isobutanos que son esenciales para los procesos de alquilación y producción de polímeros como el polipropileno.

1.2 Gasolina

La gasolina se utiliza como combustible en los motores de combustión interna, se obtiene al refinar el petróleo, es una mezcla de cientos de hidrocarburos como parafinas, olefinas, aromáticos incluyendo pequeñas cantidades de benceno, tolueno y xileno. Es un líquido incoloro, pardo pálido o rosado, sumamente inflamable. La manera en la que se refina la gasolina y la procedencia del crudo determinan las sustancias y proporciones químicas que componen la mezcla en la gasolina y su comportamiento en el motor.

La gasolina natural se obtiene directamente de la destilación, también conocida como gasolina ligera, se obtiene a temperaturas de destilación entre 50 a 200 °C, el número de carbonos que posee va de C₆ a C₁₂ y cicloalcanos, el octanaje de esta gasolina es bajo. Los crudos tienen un máximo de 25 a 30 %

de gasolina natural con índices de octano de 40 a 60, muy bajos para utilizarlos en los motores modernos de combustión interna.

Debido a la mejoría en los motores de combustión creció la demanda de gasolinas con mayores índices de octano, lo cual se consigue con aditivos o procesamiento del petróleo.

Se considera nafta a la fracción del petróleo que tiene punto de ebullición entre 28 y 175 °C, si no está refinada tiene alrededor de 40% de aromáticos y 20% de olefinas y hasta 1000 ppm de azufre. La nafta se subdivide en nafta ligera hasta 100°C y nafta pesada al resto.

La nafta ligera es uno de los componente de la gasolina, tiene números de octanos de alrededor de 70, la nafta pesada no tiene calidad suficiente para ser utilizada directamente en las gasolinas, por lo que se somete a procesos como la reformación catalítica y craqueo catalítico fluidizado (FCC) rompiendo las cadenas de hidrocarburos pesados y convirtiéndolos en más ligeros que son los que componen las gasolinas elevando el octanaje de la nafta.

También se puede elevar el índice de octanos en la gasolina natural por dos procesos en las refinerías, son la isomerización y la reformación ambos en presencia de catalizadores.

La isomerización hace que los hidrocarburos lineales de la gasolina natural se ramifiquen, elevando su octanaje.

Figura 2.. **Isomerización**



Fuente: Ref. 7 Schifter, López. Usos y abusos de la gasolina

El otro proceso es la reformación, que favorece la ramificación de los hidrocarburos y también que se vuelvan cíclicos, formando anillos de seis átomos de carbono, perdiendo átomos de hidrógeno produciendo hidrocarburos aromáticos.

La gasolina es producida para cumplir con las especificaciones y regulaciones requeridas por cada país o región el mundo, no para conseguir una específica cantidad de hidrocarburos de determinado tipo y largo de cadenas, ya que por la cercanía en el punto de ebullición de algunos compuestos, es muy difícil aislarlos, por lo que se utilizan los rangos de temperatura de ebullición que determinan la composición que posee la mezcla.

Las gasolinas deben cumplir una serie de especificaciones requeridas para que el motor funcione bien y otras de tipo ambiental, ambas reguladas por ley en la mayoría de los países. La especificación más característica es el RON *Research Octane Number*.

Las gasolinas se dividen en regular y superior, en Guatemala se le denomina gasolina regular si tiene un valor mínimo de 88 octanos RON y a la gasolina superior con un valor mínimo de 95 octanos RON de acuerdo a la Nomenclatura de Productos Petroleros año 2006.

1.3 Tipos de hidrocarburos en la gasolina

La composición de hidrocarburos en el petróleo varía dependiendo del área geológica de la que provenga el crudo.

Las longitudes de las cadenas le dan diferentes propiedades y comportamientos, conforme las cadenas se vuelven más largas son más pesadas y sus puntos de ebullición son progresivamente más altos, siendo separados por destilación en las refinerías y otras técnicas.

Los hidrocarburos son moléculas que contienen hidrogeno y carbono, que pueden ser quemados para formar agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). Si la combustión no es completa, se forma monóxido de carbono (CO) y carbono (C).

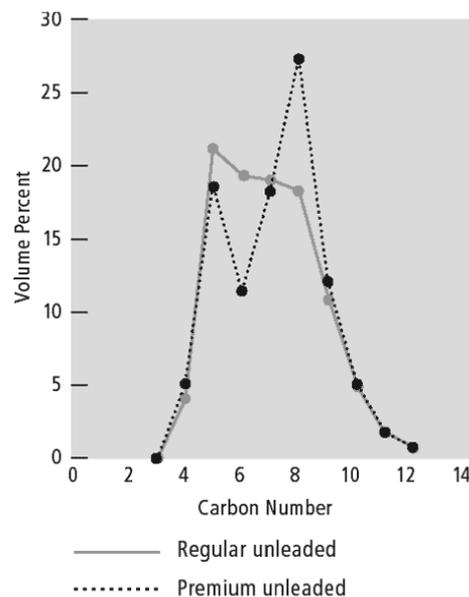
La forma en que el carbono e hidrogeno están unidos es lo que determina a que familia pertenece el hidrocarburo y su comportamiento en las gasolinas. Si solo cuenta con un enlace, se les llama hidrocarburos saturados, si tienen más enlaces, se les llama hidrocarburos insaturados.

Los hidrocarburo saturados también llamados parafinas o alcanos tienen estructuras estables, su formula es C_nH_{2n+2} , presentan enlaces sencillos tipo sigma σ entre dos átomos de carbono en la molécula C-C, son el mayor componente en gasolinas y tienen tendencia a quemarse en el aire con flama limpia.

Los Hidrocarburos cíclicos llamados también naftenos tienen alto índice de octanaje.

En la Figura 3 se observa la distribución del número de carbonos que posee una gasolina típica regular y superior. Los hidrocarburos de mayor presencia en la gasolina regular típica son los C₅ y para la gasolina superior típica la cantidad de carbonos con mayor presencia son los C₈.

Figura 3. **Distribución del número de carbonos en las gasolinas superior y regular**



Fuente: 2002-2006 Chevron U.S.A. Inc.(Ref. 10 www.chevron.com)

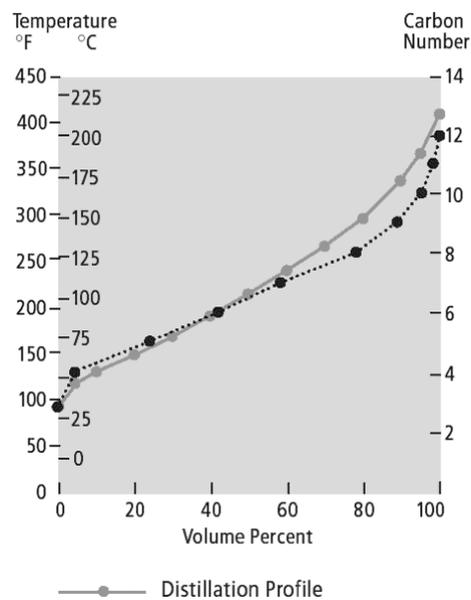
Los hidrocarburos alquenos también llamados olefinas, tienen enlaces dobles formados por un enlace sigma (σ) y un enlace pi (π), son inestables, tienen fórmula C_nH_{2n} y son limitados a porcentajes bajos en las gasolinas, son reactivos y tóxicos, pero contienen índices de octanos adecuados.

Los hidrocarburos alquinos están formados por enlaces triples por un enlace sigma (σ) y dos enlaces pi (π), son más inestables, están presentes solo en trazas y en gasolinas de bajo refinamiento, poseen su fórmula es C_nH_{2n-2} .

Los aromáticos polinucleares tienen alto punto de ebullición y están presentes en pequeñas cantidades en las gasolinas, contienen anillos de benceno unidos, el más simple y menos tóxico es el naftaleno, que solo se encuentra presente en trazas en las gasolinas tradicionales y en menores cantidades en las gasolinas reformuladas.

A mayor número de carbonos, el peso molecular es mayor y la temperatura de ebullición es proporcionalmente mayor como se puede observar en la Figura 4.

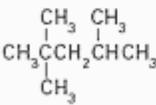
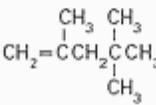
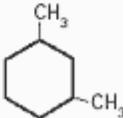
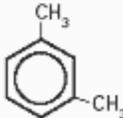
Figura 4. **Punto de ebullición y número de carbonos en función de su distribución en las gasolinas**



Fuente: 2002-2006 Chevron U.S.A. Inc. (Ref. 10 www.chevron.com)

El octanaje es una de las propiedades más importantes en las gasolinas, este varía con el tipo de hidrocarburos del mismo número de carbonos, como se puede apreciar a continuación en la figura 5.

Figura 5. Hidrocarburos con mismo número de carbonos, pero diferente estructura

Compound	n-Hexane	1-Hexene	Cyclohexane	Benzene
Formula	C_6H_{14}	C_6H_{12}	C_6H_{12}	C_6H_6
Structure	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	$CH_2=CH(CH_2)_3CH_3$		
RON	25	76	83	123 (est.)
Compound	2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane)	2,4,4-Trimethyl-1-pentene (Isooctene)	Cis 1,3-dimethyl-cyclohexane	1,3-Dimethylbenzene
Formula	C_8H_{18}	C_8H_{16}	C_8H_{16}	C_8H_{10}
Structure				
RON	100	106	72	118

Fuente: 2002-2006 Chevron U.S.A. Inc. (Ref. 10 www.chevron.com)

En la figura 5 también se puede observar que los compuestos menos ramificados y con enlaces simples tienen menor octanaje que los cíclicos o aromáticos, por lo que para obtener gasolinas con octanaje elevado en algunas refineras se le aditiva con compuestos aromáticos.

Los compuestos aromáticos eran utilizados en más de 40% en las gasolinas pero ahora han sido reducidos a menos del 20% en los Estados Unidos, son muy tóxicos pero con índices de octanaje muy deseables. En algunos países como Canadá y Australia se incrementa el contenido de aromáticos, en algunos hasta en 50%, para remplazar el plomo como aditivo.

1.4 Octanaje

Un motor de combustión interna trabaja por el Ciclo de Otto, compuesto por cuatro etapas que son la admisión, compresión, encendido y escape. En la compresión el motor comprime un cilindro lleno de aire y gasolina a un menor volumen antes de encender una chispa.

El índice de octano de la gasolina indica cuanto combustible puede ser comprimido antes que se encienda espontáneamente. Cuando la gasolina se enciende por compresión en vez de por la chispa, esto causa un efecto de golpeteo en el motor. El golpeteo puede dañar el motor, por lo que se debe evitar.

La gasolina de bajo octanaje puede manejar menores cantidades de compresión antes de detonar prematuramente cuando es comprimida dentro del cilindro de un motor. El radio de compresión del motor determina el índice de octanaje que el automóvil debe utilizar.

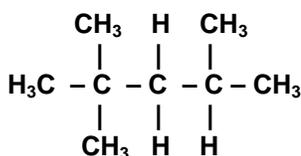
Una forma de incrementar la potencia del motor es incrementar el radio de compresión. Por lo que un motor de alto rendimiento tiene un radio de compresión más alto y requiere un índice de octanos mayor en la gasolina. Las ventajas de alto radio de compresión son que el motor tiene mayor potencia, la desventaja principal es que la gasolina necesaria para este tipo de motor es más costosa.

En 1926 Graham Edgar sugirió que se desarrollara una escala tomando como patrón dos hidrocarburos que podían producirse en cantidad suficiente, con alta pureza y costos bajos, por lo que se seleccionaron dos parafinas de

propiedades físicas similares. El número de octanos esta determinado por la comparación entre las características del Isoctano (2, 2, 4-trimetilpentano) y el heptano.

El Isoctano es un hidrocarburo de ocho carbonos ramificado, que soporta la compresión sin que detone espontáneamente, es un componente que explota de una forma suave y con poco golpeteo, por lo que se le asigna el número 100 de octano.

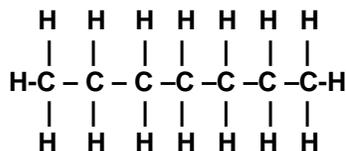
Figura 6. **Isoctano (2,2,4-trimetilpentano)**



Fuente: Ref. 7 Schifter, López. Usos y abusos de la gasolina

El heptano (C₇H₁₆) es un hidrocarburo lineal que tiene un fuerte golpeteo ya que maneja pobremente la compresión, a la mínima compresión se enciende espontáneamente. Al heptano se le asigna el número de octano cero, por lo que a mayor octanaje la gasolina tiene menor golpeteo.

Figura 7. **Heptano**



Fuente: Ref. 9 Wingrove. Química Orgánica

El numero de investigación de octanaje (RON) por sus siglas en ingles Research Octane Number, es el porcentaje volumétrico de Isoctano (2, 2, 4-

trimetilpentano) con base de 100(cien) octanos en una mezcla de n-heptano con base 0 (cero) octanos que detona con la misma intensidad que la muestra, cuando son comparadas utilizando un motor corriendo a una velocidad de 600 rpm. El método utilizado para estimar el número de investigación de octanaje RON es el ASTM D-2699.

El Número de Octano de Motor (MON) por sus siglas en ingles Motor Octane Number se determina con un motor que funcione en condiciones de prueba más severas, utilizando mayores revoluciones del motor patrón, a la velocidad mínima de 900 rpm, por el método ASTM D-2700.

Se observó que no era posible correlacionar los resultados obtenidos en laboratorios con los de un motor en carretera, ya que las condiciones varían mucho de lo ideal. El RON ya que trabaja a menos velocidad el motor es el equivalente a conducir un automóvil con mucho peso debido a la carga que transporta. En el MON trabaja el motor de prueba a mayor velocidad, se puede comparar con un automóvil que viaja en condiciones más severas de manejo, como subir por caminos empinados o rebasar a otros automóviles, en donde se requiere rápidamente mayor potencia. Debido a que en la práctica un motor está sometido a una combinación de las dos condiciones descritas por los RON y MON, se hizo un promedio entre ambas, con lo que se conoce como el índice de octano de una gasolina, calculado de la siguiente forma:

$$\frac{(\text{RON}+\text{MON})}{2}$$

El octanaje se puede obtener por métodos alternativos a la Prueba con Motor por medio de un *PetroSpec*.

1.5 Aditivos

Ya que la gasolina que se obtiene directamente de la destilación o del cracking del petróleo no tiene un octanaje muy alto o se requieren altos costos en refinamiento, se encontró una medida alternativa de aumentar el octanaje, por medio de aditivos.

Los aditivos incrementan el octanaje de gasolinas con bajo índice de octanaje, por lo que se puede optimizar su octanaje a menores costos de producción.

Durante la Segunda Guerra Mundial se descubrió que se podía utilizar un compuesto químico llamado TEL por sus siglas en inglés *Tetraethyl Lead* (tetraetil plomo) para incrementar el índice de octanos de las gasolinas. Desafortunadamente los efectos secundarios de utilizar este tipo de gasolina hacen que los convertidores catalíticos se obstruyan y sean inoperantes en minutos, sobre todo la mayor desventaja es que la Tierra se cubre de una delgada capa de Plomo, el cual es tóxico para los seres vivos incluyendo al hombre.

Cuando el plomo fue prohibido como aditivo, la gasolina se hizo más costosa, ya que las refinerías no podían obtener mejores combustibles de alto octanaje a bajos precios.

Otro aditivo utilizado es el MTBE, Metil terbutil éter, por sus siglas en inglés *Methyl Tertiary Butyl Ether*, una molécula creada a partir del metanol. Sus propiedades son que pueden incrementar el índice de octanos en las gasolinas y que es un Oxigenado, lo que significa que le adhiere oxígeno a la reacción

cuando hace combustión, idealmente un oxigenado reduce la cantidad de hidrocarburos que no son quemados y la cantidad de monóxido de carbono aunque no producen energía, pero por su estructura son antidetonantes por lo que son buenos substitutos de los aromáticos y reducen la formación de smog.

El problema con el MTBE es que es cancerígeno y se mezcla con agua fácilmente. Si los contenedores subterráneos de gasolina en las estaciones de servicio tienen alguna fuga y la gasolina que contiene MTBE se infiltra en mantos acuíferos el agua se contamina.

El MMT, siglas del metilciclopentadienil tricarbonil manganeso, se utiliza como aditivo, es un compuesto que tiene una parte orgánica y otra inorgánica, el manganeso. Ha sido empleado en varios países del mundo e inicialmente en mezcla con el plomo. Su uso tiene dos funciones: como antidetonante y para aumentar el octanaje. Sólo se puede emplear en bajas concentraciones de hasta 0.016 gramos de manganeso por litro de gasolina debido a que el carburante presenta problemas de estabilidad, crea depósitos en la máquina y su respuesta al incremento de concentración llega a un límite. El MMT muestra el efecto de aumentar el octanaje en presencia de plomo en muchos carburantes, particularmente cuando son parafínicos. Otros aditivos se fabrican a base de hierro y níquel asociados con una molécula orgánica, pero su uso ha sido limitado. El de hierro se empleó por 1930, y más recientemente en concentraciones mucho más bajas, del orden de 30 partes por millón, pero persisten los problemas de daños en los autos aún no resueltos.

La EPA (*Environmental Protection Agency*) tiene límites para los elevadores de octanaje, en el cuadro siguiente se observan las cantidades máximas de aditivos oxigenados que se pueden utilizar.

Figura 8. Concentraciones máximas de aditivos

Name	Formula	Structure	Oxygen Content Mass %	Blending Research Octane Number (BRON) ¹	Maximum Concentration Approved by EPA ²	
					Mass % Oxygen	Volume % Oxygenate
Ethanol (EtOH)	C ₂ H ₆ O	CH ₃ CH ₂ OH	34.73	129	(3.70) ³	10.0
Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE)	C ₅ H ₁₂ O	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	18.15	118	(2.74)	15.0
Ethyl Tertiary-Butyl Ether (ETBE)	C ₆ H ₁₄ O	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	15.66	119	2.70	(17.1)
Tertiary-Amyl Methyl Ether (TAME)	C ₆ H ₁₄ O	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	15.66	112	2.70	(16.6)

¹ RON of the pure compound that is consistent with the RON of the oxygenate-gasoline mixture obtained by blending.

² Values in parentheses calculated from limit using known relative density of the oxygenate and 0.74 relative density of gasoline (60/60 F).

Fuente: Figura 4.1 Chevron U.S.A. Inc.(Ref. 10 www.chevron.com)

Además de los elevadores de octanaje hay otros aditivos que ayudan al mantenimiento y operación del motor.

Los antioxidantes son sustancias que inhiben las reacciones de oxidación de los hidrocarburos antes de que se quemen con el oxígeno en la cámara de combustión, particularmente los hidrocarburos no saturados.

También se pueden agregar estabilizadores de la gasolina, estas sustancias impiden la formación de gomas y mejoran la estabilidad de la gasolina.

Los inhibidores de la corrosión impiden que la gasolina ataque los tanques de depósito de la gasolina.

Se añade colorante en concentraciones muy pequeñas para diferenciar la gasolina superior de la regular.

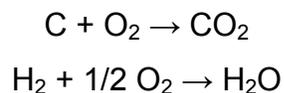
Se pueden añadir aditivos para impedir la formación de depósitos en válvulas o bujías, estos depósitos los forman gomas o productos de la degradación de la gasolina que se depositan en los sistemas de admisión de combustible y cámara de combustión de los automotores. Estos depósitos interfieren con el proceso normal de combustión y el buen funcionamiento del motor la combustión deficiente genera contaminantes.

1.6. Efectos sobre la salud y el medio ambiente de las gasolinas

Las emisiones de un sólo automóvil son bajas, sin embargo, en muchas ciudades de todo el mundo el automóvil privado es la causa principal de contaminación que resulta de la suma de todas las emisiones de millones de vehículos en las carreteras.

La energía para mover un automóvil se obtiene de la quema de gasolina en el motor. La contaminación que proviene de los automóviles se debe a los productos secundarios en su mayoría del proceso de combustión que son emitidos por el tubo de escape y de la evaporación del combustible.

La combustión completa se da de acuerdo a las siguientes reacciones:



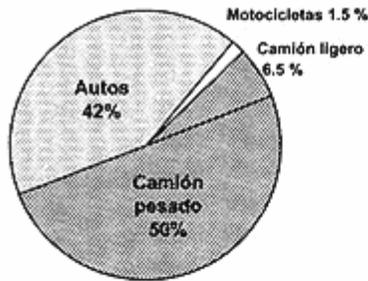
Ya que para que se efectúe la combustión debe haber una mezcla combustible-aire, también es necesario que estén en las proporciones adecuadas para que esto se lleve a cabo. Se le denomina mezcla rica cuando la presencia del aire es insuficiente, si hay aire en exceso se le llama mezcla deficiente. La potencia del automóvil es mayor si se tiene una mezcla ligeramente rica, mientras que la economía del combustible se alcanza con una mezcla deficiente.

En una combustión de Motor Típica, en la cual la combustión no es completa se producen hidrocarburos no quemados, Óxidos de Nitrógeno (NO_x), Monóxido de Carbono (CO), dióxido de Carbono (CO₂) y Agua (H₂O)

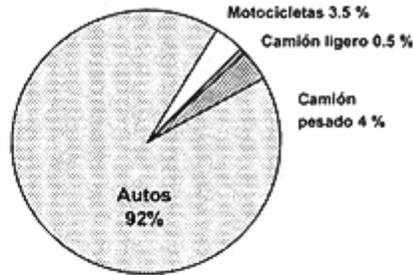
Los diferentes vehículos utilizados en el mundo contribuyen a la producción de contaminantes, de acuerdo a la Figura 9 se observa que el mayor productor de óxidos de nitrógeno es el camión pesado. Los automóviles son los mayores productores de hidrocarburos, dióxido y monóxido de carbono.

Figura 9. **Contribución de contaminantes producidos por los vehículos**

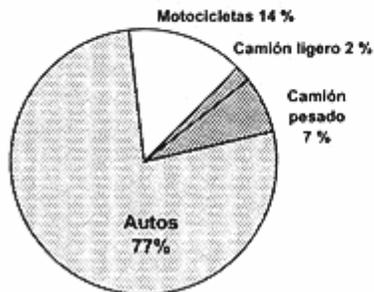
Oxidos de nitrógeno (31.8×10^6 Ton)



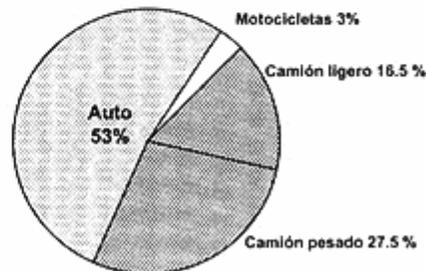
Monóxido de carbono (230.5×10^6 Ton)



Hidrocarburos (31.8×10^6 Ton)



Dióxido de carbono (4.0×10^6 Ton)

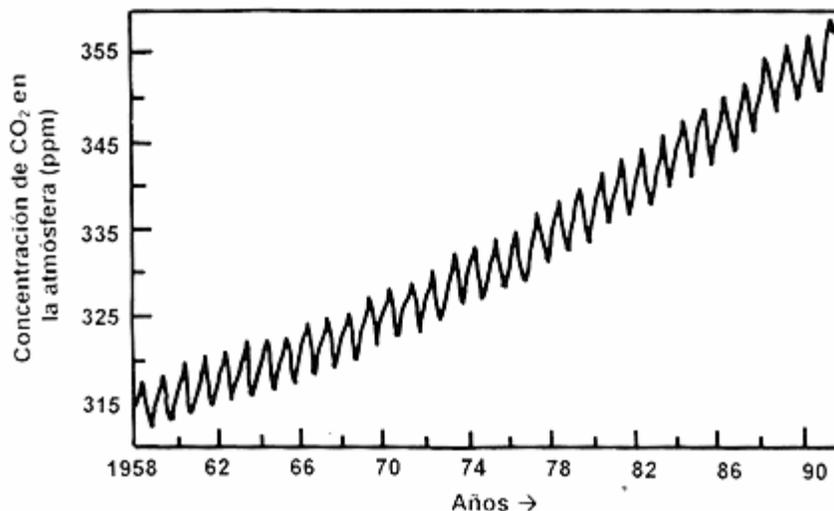


Fuente: Ref. 7 Schifter, López. Usos y abusos de la gasolina

Las emisiones de hidrocarburos resultan cuando no se queman las moléculas del combustible en el motor o sólo se queman parcialmente. Los hidrocarburos reaccionan en presencia de los óxidos de nitrógeno y la luz solar para formar ozono a nivel del suelo, que es uno de los componentes principales del smog. El ozono irrita los ojos, perjudica los pulmones y agrava los

problemas respiratorios. También ciertos hidrocarburos del tubo de escape son tóxicos, y tienen el potencial de causar cáncer.

Figura 10. **Concentración de dióxido de carbono en la atmósfera**



Fuente: Ref. 7 Schiffer, López. Usos y abusos de la gasolina

Se ha observado la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera terrestre desde el año 1958 en el Observatorio de Mauna Loa, Hawai, durante este tiempo el nivel de concentración ha aumentado zigzagueante (Figura 10) debido a las variaciones de primavera y otoño, en la primavera los árboles se llenan de hojas, retoños y flores absorbiendo más CO₂, por lo que en esta estación es el punto mínimo por año del zigzag. En otoño pierden sus hojas y no florecen por lo que absorben menor cantidad de CO₂, este ciclo se repite cada año y ya que sobreviven menor cantidad de árboles por la tala y lluvia ácida, se observa en la Figura 10 la elevación de dióxido de carbono en la atmósfera al pasar de los años.

Tabla I. **Contaminantes y efectos que tienen sobre la salud y el medio ambiente**

Contaminante	Efectos sobre la salud y medio ambiente
Óxidos de Nitrógeno (NOx)	Formación de ozono y lluvia acida.
Monóxido de Carbono (CO)	Reduce el flujo de oxígeno en el torrente sanguíneo, peligroso para personas con padecimientos cardíacos.
Dióxido de Carbono (CO ₂)	Gas de efecto invernadero que atrapa el calor de la Tierra.
Compuestos aromáticos	Atacan a los elastómeros, generan humo, incrementando los niveles de emisión de benceno, formación de tumores generalmente malignos.
Benceno	Peligrosa sustancia cancerígena, causa una variedad de desordenes sanguíneos tales como la leucemia.
Olefinas	Son inestables, además de tener un olor molesto y formar gomas.

Fuente: Ref.11 EPA

El dióxido de carbono absorbe mucho calor, lo que ayuda a elevar la temperatura terrestre, produciéndose el efecto invernadero al atraparse el calor.

Tabla II. Formas de contaminación y manera en que se expone la salud y el medio ambiente

Formas de contaminación	Como suceden
Evaporación de combustible	Evaporación de gasolina durante el día al aumentar la temperatura, lo cual hace que se caliente el tanque de gasolina y que los vapores se escapen a la atmósfera.
Evaporación en motor y tubo de escape	Cuando el motor y el tubo de escape se calientan pueden vaporizar la gasolina cuando el automóvil está en marcha.
Motor caliente después de haberse apagado	Aun con el automóvil estacionado, la gasolina se sigue evaporando.
Llenando el tanque	Al momento de llenar el tanque con el combustible líquido, los vapores están forzados a salir fuera y se escapan a la atmósfera.
Inhalar o tragar grandes cantidades de gasolina	Otra forma de contaminación de los seres vivos es al inhalar o tragar grandes cantidades de gasolina que puede causar la muerte.

Fuente: Ref. 11 EPA

La contaminación por componentes en las gasolinas puede ocurrir de varias maneras y dependiendo de la forma de contacto el efecto puede ser diferente.

La gasolina también es irritante a la piel. Respirar altos niveles de gasolina por períodos breves o ingerir grandes cantidades también puede producir efectos perjudiciales al sistema nervioso.

Efectos graves al sistema nervioso incluyen coma e inhabilidad para respirar, en tanto que efectos de menor gravedad incluyen mareo y dolores de cabeza.

La manera más probable de exponerse es respirando vapores en gasolineras cuando se llena el tanque de gasolina del automóvil, trabajando en una gasolinera, usando equipo que funciona con gasolina, tomando agua contaminada o estando cerca de un lugar donde se ha derramado gasolina o se ha escapado gasolina al suelo.

El contenido de aromáticos totales está presentes en las gasolinas sin plomo aromáticas, en composiciones que oscilan en el caso de Europa entre 29 y 55%vv, en donde el contenido de benceno puede ser hasta de 5%vv, en Australia y Canadá pueden alcanzar niveles superiores al 50 %vv. Las regulaciones en Estados Unidos no son iguales en todo el país, varían según los controles de emisiones en cada estado o zona metropolitana, son diferentes ya que no es uniforme la cantidad de automóviles que emiten contaminantes en todo el territorio estadounidense, por lo que en algunos lugares hay controles de emisiones más estrictos que en otras zonas, el contenido de aromáticos totales oscila entre 35 a 45%vv, contenido de olefinas entre 10 y 20 %vv y benceno entre 1 y 2.5 %vv. (Ref. 6 Prakash)

Sin embargo, aún cuando la cantidad de benceno fuese muy baja, éste puede producirse también durante la combustión a través de procesos de

demetilación de otras sustancias aromáticas tales como el tolueno y el xileno, encontrados en mayor proporción.

Las olefinas son sustancias muy reactivas que a la temperatura ambiente forman polímeros, grandes cadenas que tienen un aspecto como de goma y que como se comprenderá son nocivas para el motor.

Tabla III. **Efecto que tiene la disminución de contaminantes en las gasolinas**

Disminución de contaminante	Efecto
Benceno	Se reducen las emisiones de Benceno y menores cantidades de NOx.
Aromáticos	Se reducen las emisiones de NOx, la reactividad y benceno.
Olefinas	Se reduce la formación del ozono a nivel del suelo y emisiones de NOx.

Fuente: Ref.11 EPA

1.7 Regulación de características en las gasolinas

Para el desarrollo de las gasolinas y los vehículos que las utilizan ha sido necesario llegar a acuerdos entre las refinerías, los fabricantes de vehículos, los países en donde se comercializara la gasolina y las agencias que velan por el medio ambiente para satisfacer los intereses de todas las partes involucradas.

En Estados Unidos la gasolina que se utiliza en el país debe cumplir con la norma ASTM D-4814.

Otros países tienen especificaciones para gasolinas que controlan propiedades similares a las especificadas en la norma ASTM D-4814. En Canadá la CGSB (*Canadian General Standards Board*) hace las funciones de las normas ASTM y la que se ocupa de las gasolinas es la CGSB 3.5-99.

El Comité Europeo para la Estandarización CEN (*European Committee for Standardization*) dicta las especificaciones para Europa que son trasladadas a especificaciones nacionales de cada país, siendo para Inglaterra la norma BS EN 228, en Francia la norma NF EN 228, en Alemania DIN EN 228, en Holanda DS/EN 228, en Noruega la NS-EN 228 y en Italia la UNI EN 228.

En Japón la JSA (*Japan Standard Association*) en su norma JIS K 2202 se refiere a las especificaciones y métodos de prueba para las gasolinas.

Los métodos de prueba en Europa están avalados por ISO, CEN y los institutos nacionales como DIN (Alemania), AENOR (Francia) y BS (Inglaterra).

El comité internacional ASTM D-2 en productos del petróleo y lubricantes es responsable por las especificaciones y métodos de prueba de las gasolinas.

Un gran número de grupos están interesados en las especificaciones de las gasolinas, sus puntos de vista son incluidos a las normas ASTM por representantes que también son miembros del Comité ASTM como: refinerías individuales, el Instituto Americano del Petróleo API (*American Petroleum Institute*), organizaciones que comercializan con el petróleo, fabricantes de vehículos y motores, la Alianza de Fabricantes de Automóviles AAM (*Alliance of*

Automobile Manufacturers), proveedores de equipo automovilístico, agencias gubernamentales reguladoras del medio ambiente como la EPA (*Environmental Protection Agency*), laboratorios y consultores investigadores independientes, la Sociedad de Ingeniería Automovilística SAE (*Society of Automotive Engineers*) y los gobiernos de cada país.

La norma ASTM D-4814 contiene las especificaciones para combustibles de motores de combustión interna, en las que se especifican nueve propiedades que la gasolina debe cumplir. La norma ASTM D-4814 fue escrita de acuerdo a las regulaciones federales de Estados Unidos y la agencias de protección del medio ambiente EPA, no incluye número de octanos ni índice de octanaje.

El ente que regula las características de las gasolinas que ingresan y comercializan en Guatemala en el año 2006 es el Ministerio de Energía y Minas (MEM), se utilizó como base la Norma ASTM D-4814 para la elaboración de la Nómina de Productos Petroleros, documento de acuerdo al cual se rigen las características para la comercialización de gasolina en el país.

1.8 Nacimiento del ente regulador en Guatemala de hidrocarburos y sus funciones

Las primeras importaciones de gasolinas a Guatemala se hicieron alrededor de 1935, no existía un ente rector en el país por lo que había libertad de precios y no estaba garantizada la calidad de la gasolina.

El Ministerio de Economía era el que se encargaba de la calidad en los hidrocarburos, minas y canteras, pero por lo complejo de las funciones, este ministerio no estaba en posibilidades de manejar adecuadamente las necesidades de exploración, explotación, transformación, transporte y comercialización de los hidrocarburos, así como lo concerniente a la exploración y explotación de minerales metálicos y no metálicos, por lo que en 1978, por el Decreto 57-78 del Congreso de la República se creó la Secretaría de Minería, Hidrocarburos y Energía Nuclear.

En 1983 mediante el Decreto 86-83, se crea la Secretaría de Energía y Minas y se amplían sus funciones y atribuciones.

El 1 de julio de 1983, por el Decreto Ley 106-83 se eleva a calidad de Ministerio, con lo que queda nombrado como Ministerio de Energía y Minas (MEM). Dentro de sus primeras acciones se promulgo la Ley de Hidrocarburos por el Decreto 109-83 y su Reglamento, con el objetivo de establecer parámetros para garantizar la calidad, así como el despacho de la cantidad exacta del petróleo y productos petroleros.

Por Decreto Número 109-97 se emitió la Ley de Comercialización de Hidrocarburos.

En el Artículo 10 de la Ley de Comercialización de Hidrocarburos se expresa que la Dirección General de Hidrocarburos publicará anualmente una Nómina de Productos Petroleros con sus respectivas denominaciones, características y especificaciones mínimas de calidad que se aplican a todas las practicas controladas por la Dirección General de Hidrocarburos dentro del territorio nacional, dicha Nómina debe publicarse durante el mes de noviembre anualmente.

1.9 La Nómina de Productos Petroleros

La Nómina de Productos Petroleros se aplica a todas las prácticas controladas por la Dirección General de Hidrocarburos dentro del territorio nacional.

En la Nómina de Productos Petroleros se especifican las características, los métodos de análisis y los valores permisibles de cada característica.

Las características para las gasolinas regular y superior de la Nómina de Productos requeridas por la Dirección General de Hidrocarburos se presentan en la tabla IV.

Tabla IV. Características de las gasolinas superior y regular de la Nómina de Productos Petroleros del año 2006

Característica	Valor Numérico	Reportar
Aditivos		x
Color	x	
Contenido de plomo	x	
Corrosión de tira de cobre	x	
Estabilidad a la oxidación	x	
Contenido de azufre total	x	
Prueba doctor,	x	
Azufre mercaptano	x	
Presión de vapor REID	x	
Gravedad API		x
Gomas existentes	x	
Destilación	x	
Número de octanos	x	
Contenido de aromáticos,		x
Contenido de olefinas		x
Contenido de benceno		x
Oxígeno.		x

Fuente: Elaboración propia a partir de Nómina de Productos Petroleros Noviembre 2005

Para algunas de estas características no están definidos sus rangos numéricos mínimos ni máximos, por lo que se reporta el resultado obtenido de acuerdo al método, sin cumplir con ningún rango numérico pues no se ha realizado un estudio para definirlos.

Las gasolinas contienen aromáticos, olefinas y benceno, los cuales son tóxicos para el ambiente y para los seres vivos, por lo que es necesario contar con un parámetro numérico para regular estas características y evitar los daños ambientales y de salud que pueden provocarse por su uso indiscriminado.

Debido a el Tratado General de Integración Económica Centroamericana, con vigencia a partir de 1960, el que ha sido suscrito y ratificado por todos los países del área que tiene como objetivos impulsar la economía, mejorar las condiciones de vida de los habitantes, establecer un Mercado Común Centroamericano, perfeccionar la zona de libre comercio, constituir una Unión Aduanera, contar con un arancel externo común y una unión económica, se han comenzado a estandarizar los criterios de calidad en productos de importación y exportación, por lo que los criterios de calidad de la Nómina de Productos Petroleros deben subscribirse a Unión Aduanera.

2. JUSTIFICACIÓN

Este proyecto surge de la necesidad de conocer la influencia de las características de contenido de olefinas, aromáticos y benceno en el octanaje que poseen las gasolinas importadas al país.

Las características de contenido de aromáticos, benceno y olefinas no cuentan con rangos numéricos en la Nómina de Productos para que los proveedores de gasolinas que las importan a Guatemala se apeguen a estos parámetros por lo que es necesario determinar los rangos apropiados ya que son características tóxicas para el medio ambiente y los seres humanos.

Se desea hacer el estudio para comparar resultados obtenidos de los análisis de las gasolinas que ingresan al país hechos por el Ministerio de Energía y Minas y por laboratorios independientes para conocer la fidelidad de los datos obtenidos de los proveedores y laboratorios.

2.1 Justificación técnica

Se necesita contar con un estudio que verifique los resultados de las características que se obtienen de los laboratorios que analizan las gasolinas por diferentes métodos, los cuales son el laboratorio del Ministerio de Energía y Minas y los laboratorios independientes en Guatemala.

Algunos de los componentes presentes en la gasolina son dañinos para la salud y para el medio ambiente según estudios realizados por la Environmental Protection Agency EPA, los datos de las gasolinas regular y superior del periodo de enero a septiembre del año 2006 recaudados por el MEM servirán para interpretar las proporciones y rangos más adecuados para proponerlos a la Nómina de Productos Petroleros.

Es importante conocer las propiedades que tiene la gasolina, cual es su uso, los efectos en la salud, en las maquinas, el aumento o disminución de eficiencia al variar las características.

2.2 Justificación económica

El precio de las gasolinas varía dependiendo de las técnicas de refinación, los aditivos y características que posee, por lo que al corroborar la información de los dos laboratorios independientes y laboratorio del MEM se verifica que la gasolina que ingresa al país tenga las características que el proveedor ofrece y cobra a los usuarios.

El uso de aromáticos, olefinas y benceno produce daños a la salud y al medio ambiente de acuerdo a la EPA, lo que se traduce en costos para tratar las enfermedades y daños resultantes de la utilización excesiva de estas características por lo que al poner un parámetro numérico al cual se deberán apegar dichas características se ahorra en gastos.

Debido a la integración centroamericana, con la cual se busca la libre locomoción de productos en la región, los puertos de Guatemala son de vital importancia ya que servirán al istmo como ingreso vía marítima para su posterior distribución al resto de Centroamérica, por lo que es importante evaluar los resultados que se obtienen de los laboratorios del MEM, laboratorios independientes y la información del tipo de gasolina que ingresan los proveedores a Guatemala, para dar fidelidad a los demás países que los productos que han sido aprobados por Guatemala cuentan con el aval del país y con los parámetros de calidad de los productos que se importan al país y distribuyen al resto de Centroamérica.

2.3 Justificación social

Ya que las características a evaluar son dañinas para la salud y el medio ambiente, al proponer parámetros reguladores de las gasolinas importadas al país, se contribuye a la salud de la población y a la protección del ambiente.

También al comparar los resultados obtenidos de los laboratorios independientes y del MEM se asegura que el producto que es consumido por los guatemaltecos cuenta con el aval del Ministerio de Energía y Minas y que el producto que se ofrece cumple con las especificaciones de calidad necesarias.

3. METODOLOGÍA

3.1 Fase de investigación

- Estudio de la Ley de Comercialización de Hidrocarburos y Nómina de Productos Petroleros para tener conocimiento de los parámetros legales que son necesarios para la comercialización y importación de hidrocarburos en el país.
- Conforme a la Nómina de Productos Petroleros se estudió las características, métodos de análisis, denominaciones y especificaciones de calidad necesarias.
- Observación de los procedimientos para importación de las gasolinas y los laboratorios existentes que las analizan.
- Investigación de los métodos para analizar las características químicas, fisicoquímicas y orgánicas que se utilizan por las normas ASTM y métodos alternativos.
- Análisis bibliográfico de los efectos que tienen las características estudiadas en el motor, el medio ambiente y los seres vivos.

3.2 Fase de servicio técnico

- Se tomaron muestras de gasolinas provenientes de los barcos que transportan las gasolinas a Guatemala de las cuatro empresas importadoras, tomando tres muestras por lote para análisis en laboratorio del MEM y los dos laboratorios privados operantes en Guatemala con capacidad para procesar las muestras. Se monitoreo una muestra por compañía de gasolina regular y superior, realizando el procedimiento en los 3 laboratorios analizando las características de contenido de aromáticos totales, benceno, olefinas y octanaje.
- Se presenciaron los análisis en los laboratorios del Ministerio de Energía y Minas (MEM) y laboratorios independientes para comparar los métodos utilizados en cada laboratorio para el análisis de contenido de aromáticos totales, benceno, olefinas y octanaje.
- Se realizó un estudio para evaluar si las gasolinas que ingresaron al país en el periodo de enero a septiembre del año 2006 cumplen con las especificaciones de la Nómina de Productos Petroleros con los datos suministrados del MEM en función del octanaje.
- Se determinaron los rangos por gráficas de control de los valores que actualmente solo se reportan como lo son contenido de olefinas, benceno y aromáticos para proponerlos en la Nómina de Productos Petroleros que se publica anualmente por el Decreto Número 109-97, de la ley de Comercialización de Hidrocarburos en el periodo de enero a septiembre del año 2006 con los datos registrados por el MEM.

3.3 Fase de servicio docente

- Dejar un documento de consulta en el Ministerio de Energía y Minas en el que se especifiquen los efectos en el motor, ambiente y seres humanos de las características analizadas, con los métodos de análisis necesarios e importancia de los valores numéricos propuestos.
- En función de los resultados obtenidos, capacitar a los trabajadores del MEM que tengan dentro de sus ocupaciones el manejo de las gasolinas importadas al país sobre la importancia del cumplimiento de los parámetros de calidad establecidos para las gasolinas.

4. RESULTADOS

4.1 Resultados servicio investigación

4.1.1 La Ley de Comercialización de Hidrocarburos y Nómina de Productos Petroleros

La Ley de Comercialización de Hidrocarburos tiene por objeto propiciar beneficios máximos a los consumidores y la economía nacional en materia de productos petroleros, velar por el cumplimiento de normas que aseguren y fomenten la comercialización y establecer parámetros para garantizar la calidad de los productos petroleros.

En el en el artículo 10 de la Ley de Comercialización de Hidrocarburos se expresa que la Dirección General de Hidrocarburos publicará anualmente una Nómina de Productos Petroleros con sus respectivas denominaciones, características y especificaciones mínimas de calidad que se aplican a todas las prácticas controladas por la Dirección General de Hidrocarburos dentro del territorio nacional, dicha Nómina debe publicarse durante el mes de noviembre anualmente.

La Nómina de Productos Petroleros se aplica a todas las prácticas controladas por la Dirección General de Hidrocarburos dentro del territorio nacional.

Desde su primera edición, en el año 1985, han surgido varios cambios a la N6mina de Productos Petroleros hasta el presente a6o, a continuaci6n se presenta la evoluci6n de la N6mina.

Tabla V. **Diferencias entre N6minas de Productos Petroleros publicadas anteriormente en comparaci6n con la actual**

A6o	Diferencias
1985	<ul style="list-style-type: none"> • Se reportaba gravedad API m6nimo de 55 °API. • Presi6n de vapor REID m6xima de 68.948 kPa. • Contenido de tetraetilo de plomo m6ximo 0.84 g/L. • Contenido de azufre total m6ximo de 0.15 %masa. • Azufre mercaptano m6ximo de 0.005 % masa. • No era requerido el 6ndice de octano. • No se reportaban benceno, olefinas, arom6ticos. • No se reportaba 6ndice de octano. • La gasolina regular ten6a m6nimo de 87 octanos RON.
1991	Contenido de plomo se limito a cantidades no mayores a 0.013 g/L
2001	<ul style="list-style-type: none"> • No se reportaban benceno, olefinas. • Azufre mercaptano m6ximo de 0.005 % masa. • Se reportaba agua no disuelta.

Continúa

	<ul style="list-style-type: none"> • No se reportaba índice de octanos. • La gasolina regular debía ser mínimo de 87 número de octanos RON.
2004	<ul style="list-style-type: none"> • Se empezaron a reportar benceno y olefinas. • Se cambió el octanaje mínimo en gasolina regular a 88 octanos RON. • Se dejó de reportar agua disuelta.

Fuente: elaboración propia a partir de datos suministrados por el MEM

En el apéndice 6 se encuentra la Nómina de Productos Petroleros publicada el 29 de noviembre de 2005, referente a las gasolinas regular y superior, donde están establecidas las especificaciones de calidad necesarias para la comercialización e importación de gasolinas al territorio guatemalteco.

El número de octanos RON e índice de octano $((RON+MON)/2)$ tienen definidos valores numéricos mínimos y se pueden utilizar métodos arbitro y alternativos.

Tabla VI. **Característica de número de octanos, métodos arbitro y alternativos, valores mínimos para gasolinas regular y superior de acuerdo a Nómina de Productos Petroleros noviembre 2005**

Característica	Método Arbitro	Método Alternativo	Valores Mínimos
RON	ASTM D-2699	<i>PetroSpec</i>	Regular 88 Superior 95
Índice de Octano (RON+MON)/2	ASTM D-2699 ASTM D-2700	<i>PetroSpec</i>	Regular 83 Superior 89

Fuente: Elaboración propia a partir de Nómina de Productos Petroleros

Se observó que las características en porcentaje de volumen de contenido de aromáticos totales, contenido de olefinas, contenido de benceno se reporta el resultado obtenido de acuerdo al método, sin contar con un valor numérico como se puede ver en la Tabla VII.

Tabla VII. Característica de contenido de aromáticos totales, olefinas, benceno, métodos árbitros y alternativos para análisis de gasolinas regular y superior de acuerdo a Nómina de Productos Petroleros noviembre 2005

Característica	Método arbitro	Método alternativo	Valores
Contenido de Aromáticos	ASTM D-1319	ASTM D-4420 <i>PetroSpec</i>	Reportar
Contenido de Olefinas	ASTM D-1319	<i>PetroSpec</i>	Reportar
Contenido de Benceno	ASTM D-3606	ASTM D-5580 ASTM D-6277 <i>PetroSpec</i>	Reportar

Fuente: Elaboración propia a partir de Nómina de Productos Petroleros

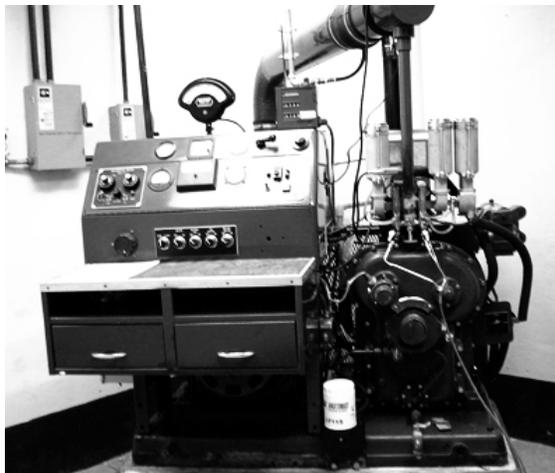
4.1.2 Características, métodos de análisis, deNóminaciones y especificaciones de calidad de acuerdo a lo requerido por la N6mina de Productos Petroleros.

4.1.2.1 M6todo ASTM D-2699 para obtener octanaje

El octanaje RON se puede obtener de acuerdo a la N6mina de Productos Petroleros por 2 m6todos, por la Norma ASTM D-2699 y por la maquina *PetroSpec*.

La norma ASTM D-2699 requiere de la utilizaci6n de un motor especializado operando a 600 rpm.

Figura 11. **Motor utilizado en norma ASTM D-2699**



Fuente: Fotografía tomada en laboratorio A

Se calibra al motor utilizando soluciones patrones, las cuales son preparadas en los laboratorios de acuerdo a proporciones de Isoctano y heptano especificadas en la norma ASTM D-2699. Estas soluciones son utilizadas en el motor para su calibración. Cada mezcla de Isoctano- heptano produce diferente golpeteo en el motor, con las soluciones patrones se prepara al motor para la recepción de la muestra que se analizara.

Figura 12. **Buretas para preparación de soluciones patrón de Isoctano-Heptano**



Fuente: Fotografía tomada en laboratorio A

Se necesita una muestra de 1 galón de combustible para analizar. Se prueba la muestra de gasolina después de ser calibrado el motor con las soluciones patrón.

La presión barométrica afecta la presión de compresión en el cilindro, por lo que se compensa la diferencia si el motor no se encuentra a nivel del mar por los valores descritos en la tabla A6.4 de la Norma ASTM D-2699.

La muestra debe ser manejada apropiadamente, alejándola del calor, chispas y flamas, se debe mantener cerrado el recipiente donde se encuentre el combustible, el personal que realice la prueba debe evitar respirar los vapores y contacto prolongado con la piel.

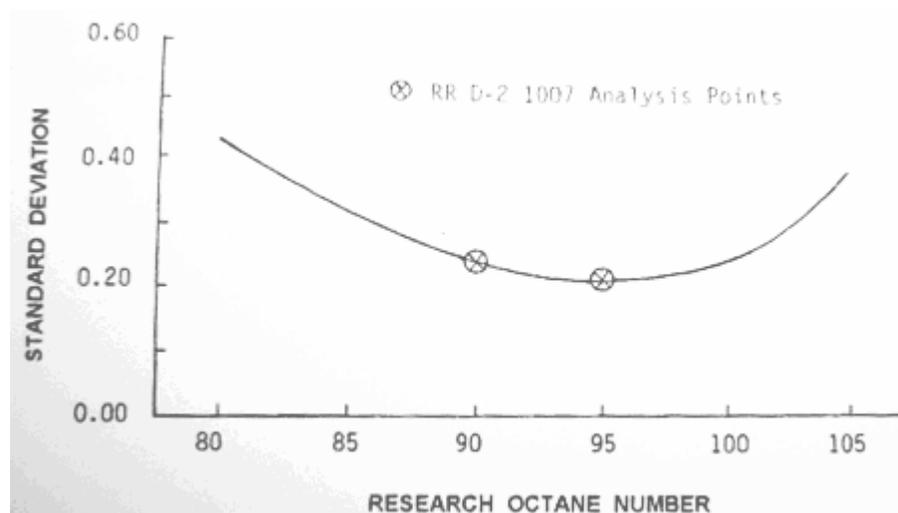
Debido a la volatilidad de la gasolina es necesario que se mantenga en refrigeración y que se suministre al motor a temperaturas menores que 15°C.

El lugar en el que se encuentre el motor debe tener aire acondicionado para garantizar temperatura ambiente constante.

Al introducir la muestra en la maquina se debe esperar un tiempo prudencial hasta que se establezca la lectura del indicador de golpeteo. Se toma el valor obtenido como número de octanaje RON.

El enunciado 18.3 de la Norma ASTM D-2699 especifica que la desviación estándar de los resultados de pruebas realizadas del mismo lote de gasolinas para el número de octano RON varía según la siguiente curva.

Figura 13. **Variación de la desviación estándar en función del octanaje**



Fuente: FIG.8 Norma ASTM D-2699

La diferencia entre dos resultados obtenidos por el mismo operario con el mismo motor y bajo condiciones de operaciones constantes es de 0.2 números de octano RON.

La reproducibilidad es la diferencia entre dos resultados independientes e individuales obtenidos por diferentes operadores en diferentes laboratorios de una misma muestra. La reproducibilidad no debe exceder 0.7 números de octano RON de una muestra de gasolina que posea entre 90 y 100 octanos.

4.1.2.2 *PetroSpec* para obtener número de octanos, contenido de olefinas, aromáticos y benceno

El *PetroSpec* es un analizador portátil de combustibles, que mide número de octano de investigación RON, número de octano de motor MON, índice de octano $(RON+MON)/2$, porcentaje en volumen de compuestos oxigenados, benceno, olefinas, parafinas y aromáticos.

Figura 14. ***PetroSpec***



Fuente: Manual PetroSpec GS 1000

La muestra es colocada dentro de un frasco color ámbar a la que se le introduce una manguera pequeña por la que se bombea la muestra hacia el *PetroSpec*. La muestra se filtra inicialmente para evitar daños al equipo por impurezas.

La muestra al ser procesada en el *PetroSpec* pasa por un conjunto de espejos donde se mide la absorbancia por un haz de luz de rayos infrarrojos que se emiten sobre la muestra. El equipo identifica los compuestos presentes en la muestra al evaluar los resultados obtenidos por medio de modelos matemáticos.

A continuación el instrumento indica los resultados en número de octano de investigación RON, número de octano de motor MON, índice de octano $(RON+MON)/2$, porcentaje en volumen de compuestos oxigenados, benceno, olefinas, parafinas y aromáticos.

El *PetroSpec* se utiliza para evaluar adulteraciones y detectar contaminaciones, dentro de sus ventajas están que los análisis son en 2 minutos de prueba, no se necesita capacitación técnica, no se preparan muestras, es un método de bajo costo, hay un adecuado análisis espectroscópico, ya que usa luz para probar las muestras de combustible para determinar su composición y predecir sus propiedades como octanaje.

4.1.2.3 Métodos ASTM D-1319 para obtener contenido de aromáticos y olefinas

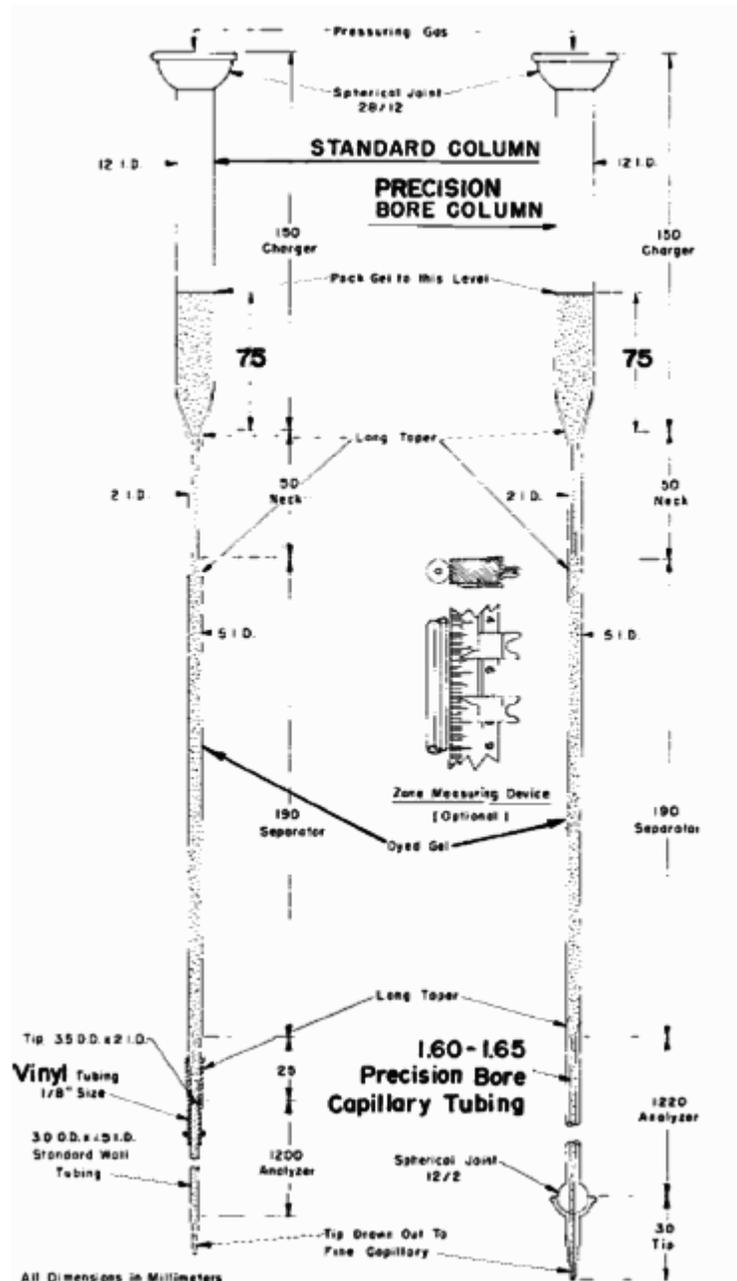
Este método determina los hidrocarburos en rangos de concentración de 5 a 99% en volumen de aromáticos, 0.3 a 55% volumen de olefinas, de 1 a 95%

en volumen de saturados para fracciones de petróleo que destilen a menor temperatura que 315°C.

Se introducen aproximadamente 0.75mL de muestra en una columna de adsorción empacada con silica gel. La columna debe estar empacada homogéneamente, se utiliza un vibrador eléctrico para este fin, recorriendo la columna.

Después de introducir la muestra se añade alcohol isoamílico o isopropílico como método de transporte para que se desplace la muestra a través de la columna.

Figura 15. Columnas de adsorción

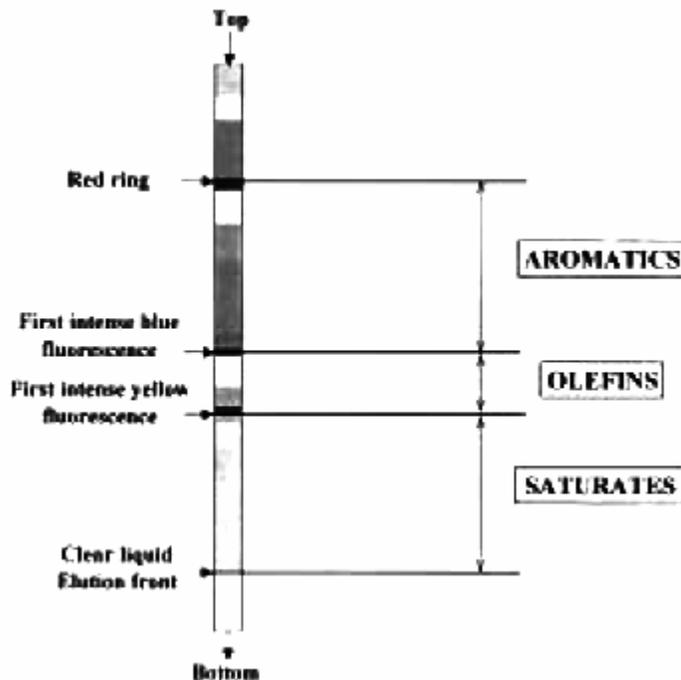


Fuente: FIG.1 Norma ASTM D-1319

Los hidrocarburos son separados de acuerdo a su afinidad de adsorción en aromáticos, olefinas y saturados. Se añade a la silica un indicador fluorescente en gel que contiene unos pequeños diodos fluorescentes los

cuales también son separados selectivamente con los tipos de hidrocarburos y se tiñen de diferentes colores bajo una luz ultravioleta. El porcentaje en volumen de aromáticos, olefinas y saturados es calculado a partir de la longitud de cada franja de color que queda separado en zonas a través de la columna.

Figura 16. **Colores en columnas de adsorción para determinar el contenido de aromáticos, olefinas y saturados**



Fuente: FIG.2 Norma ASTM D-1319

Para impulsar la muestra a través de la columna se le aplica nitrógeno desde la cima de la columna en el rango de 0 a 103 kPa de presión.

De preferencia se debe ubicar a la columna en un cuarto oscuro para que sean mejor apreciados los colores bajo la luz ultravioleta utilizada a 365 nm.

La reproducibilidad de dos resultados obtenidos en laboratorios y con operadores diferentes utilizando materiales idénticos se observan en la siguiente figura.

Figura 17. **Reproducibilidad y repetitividad para muestras la norma ASTM D-1319**

TABLE 3 Reproducibility and Repeatability—Oxygenate Free Samples

	Volume %		
	Level	Repeatability	Reproducibility
Aromatics	5	0.7	1.5
	15	1.2	2.5
	25	1.4	3.0
	35	1.5	3.3
	45	1.6	3.5
	50	1.6	3.5
	55	1.6	3.5
	65	1.5	3.3
	75	1.4	3.0
	85	1.2	2.5
	95	0.7	1.5
	99	0.3	0.7
Olefins	1	0.4	1.7
	3	0.7	2.9
	5	0.9	3.7
	10	1.2	5.1
	15	1.5	6.1
	20	1.6	6.6
	25	1.8	7.4
	30	1.9	7.8
	35	2.0	8.2
	40	2.0	8.4
	45	2.0	8.5
	50	2.1	8.6
	55	2.0	8.5
Saturates	1	0.3	1.1
	5	0.8	2.4
	15	1.2	4.0
	25	1.5	4.8
	35	1.7	5.3
	45	1.7	5.6
	50	1.7	5.6
	55	1.7	5.6
	65	1.7	5.3
	75	1.5	4.8
	85	1.2	4.0
95	0.3	2.4	

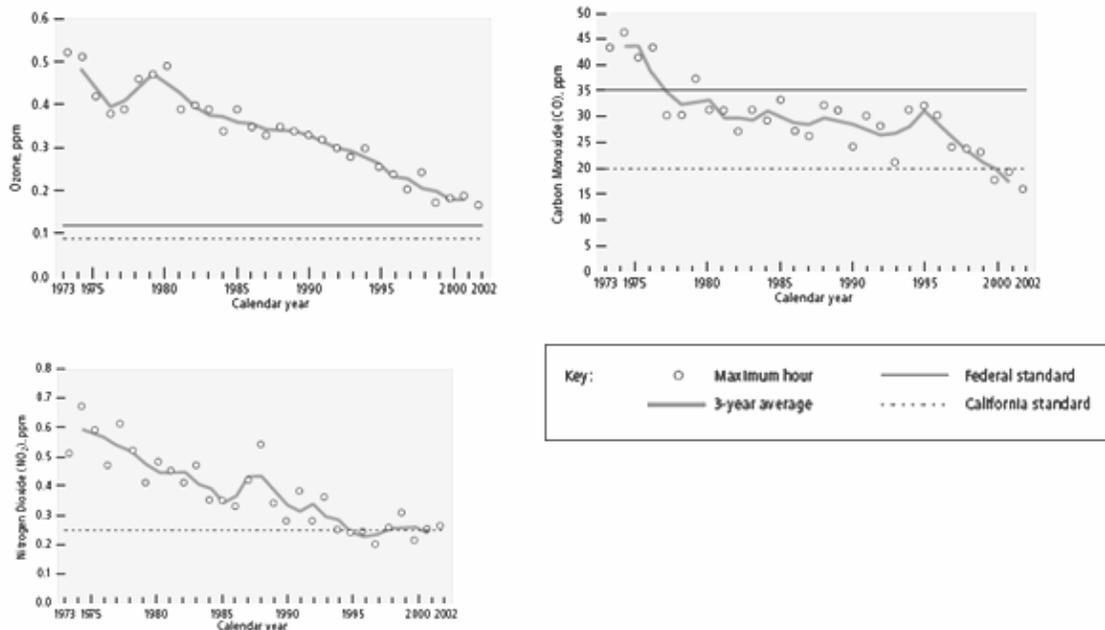
Fuente: Tabla 3 Norma ASTM D-1319

4.1.3 Efectos del contenido de aromáticos, olefinas y benceno en el motor, el medio ambiente y los seres vivos.

En la sección 3.7 se explicaron los efectos sobre el medio ambiente, el motor y los automóviles, por lo que en ésta sección se incluirán los efectos si se reduce la cantidad de contenido de aromáticos, benceno y olefinas en la gasolina tomados de los Estados Unidos que han controlado estos componentes desde hace 20 años.

La calidad del aire urbano ha mejorado dramáticamente a partir de los controles aplicados en los últimos 20 años. El decrecimiento no ha sido uniforme de año a año debido a variaciones de clima.

Figura 18. Niveles de polución en California, Estados Unidos, del año 1973 al 2002



Fuente: 2002-2006 Chevron U.S.A. Inc.(Ref. 10 www.chevron.com)

En la parte superior izquierda de la figura 12 se observa la reducción de ozono a nivel del suelo desde el año 1973 al 2002, en la superior derecha la reducción de monóxido de carbono es evidente al igual que la disminución en concentración de dióxido de nitrógeno en la parte inferior izquierda.

La mejoría en la calidad del aire urbano se debe a la reducción de emisiones de varias fuentes como fabricas, plantas generadoras de energía y automóviles. Hoy en día un automóvil de pasajeros emite 1% menos de los componentes orgánicos volátiles, 5% menos de de monóxido de carbono y 7% menos de óxidos de nitrógeno que los que emitía un vehiculo antes de empezar a utilizar los controles de emisiones que se usan hoy en día en Estados Unidos.

El acta de Aire Limpio (*Clean Air Act*) fue iniciada por el gobierno federal en 1963 para regular los contaminantes del aire, se le hicieron enmiendas en 1967, 1970, 1977 y 1990. En la enmienda de 1970 se creó a la EPA por sus siglas en ingles *Environmental Protection Agency* para que fuera responsable de la implementación y creación de regulaciones para velar por la limpieza del aire.

Figura 19. Límites federales de emisiones de automóviles de pasajeros en Estados Unidos

Model Year	Useful Life, Years/ 1000 Miles	Maximum Emissions g/mile (FTP-75 Cycle)			
		Carbon Monoxide (CO)	Hydrocarbons (HC)	Oxides of Nitrogen (NO _x)	Particulates (PM ₁₀)
Pre-control (estimated)	—	84	10.6	4.1	—
1968–69	5/50	51	6.3	—	—
1970–71	5/50	34	4.1	—	—
1972	5/50	28	3.0	—	—
1973–74	5/50	28	3.0	3.1	—
1975–76	5/50	15	1.5	3.1	—
1977–79	5/50	15	1.5	2.0	—
1980	5/50	7.0	0.41	2.0	—
1981–1990	5/50	3.4 ^a	0.41	1.0	—
1991–93	5/50	3.4	0.41	1.0	0.20
1994–98	5/50	3.4	0.25 ^b	0.4	0.08
1994–98	10/100	4.2	0.31 ^b	0.6	0.10
1999–2003 NLEV	5/50	3.4	0.075 ^c	0.2	0.08
1999–2003 NLEV	10/100	4.2	0.090 ^c	0.3	0.08

a 1981–82 model years allowed 7.0 g/mile with waiver.

b NMHC

c NMOG

Fuente: FIG. 2.7 Chevron U.S.A. Inc.(Ref. 10 www.chevron.com)

El ozono a nivel del suelo es un gas incoloro formado de la interacción de compuestos orgánicos reactivos, óxidos de nitrógeno y luz solar. El ozono daña los tejidos pulmonares, reduce la función pulmonar, daña las hojas de los árboles entre otros muchos daños que han sido enumerados en la sección 3.7.

No todos los hidrocarburos contribuyen de la misma forma a la formación de ozono, algunos son más reactivos que otros, dependiendo de su estructura química y de las condiciones atmosféricas a las que son sujetos, en la mayoría de las condiciones las olefinas y aromáticos son más reactivos que las parafinas.

Incrementar el contenido de olefinas tiende a reducir las emisiones de aromáticos volátiles, porque las olefinas se queman más rápido y casi completamente que los otros tipos de hidrocarburos en las gasolinas, sin embargo aumentar el contenido de olefinas también aumenta la formación de óxidos de nitrógeno, e incrementa el contenido de olefinas evaporadas por distintas causas, las olefinas son de los hidrocarburos más reactivos para formar ozono a nivel del suelo. Las gasolinas reformuladas buscan reducir la cantidad de olefinas.

Disminuir el contenido de aromáticos totales reduce el CO y emisiones de aromáticos volátiles pero el efecto es variable y complejo por la diversidad de los componentes en las gasolinas. Disminuir el contenido de aromáticos reduce las emisiones de benceno durante la combustión.

La disminución de benceno en las gasolinas reduce la cantidad de benceno evaporado y expulsado después de la combustión.

En Estados Unidos se utiliza gasolina oxigenada, los oxigenados se le adhieren a la gasolina para incrementar el octanaje requerido por regulaciones y para reducir emisiones. Las gasolinas reformuladas en Estados Unidos también son oxigenadas, se utilizan comúnmente MTBE (metil terbutil éter), TAME (teramil éter) y ETBE (etil terbutil éter).

Las gasolinas reformuladas RFG por sus siglas en inglés *Reformulated Gasoline*, se utilizan para reducir emisiones por evaporación y gases de combustión. Las gasolinas reformuladas son requeridas para las áreas metropolitanas en las que no se cumpla con los estándares de calidad de ozono.

Como se ha comprobado, reducir el contenido de sustancias nocivas reduce la cantidad de emisiones y daños al ambiente y seres vivos, por lo que varios países han tomado nuevas medidas, en la siguiente tabla están listadas las especificaciones por país.

Figura 20. Estándares de calidad para el aire de Unión Europea

Criteria Pollutant	Averaging Time		Maximum Average Concentration	Date by Which Limit is to be Met
Ozone, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ **	AOT40, calc. from 1h values from May to July	Averaged over 5 years	18000	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$ **	Maximum daily 8-hour mean	Not to be exceeded more than 25 days per calendar year averaged over 3 years	120	
Carbon monoxide (CO), mg/m^3	Maximum daily 8-hour mean		10	Jan 1, 2005
Benzene, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Annual		5	Jan 1, 2010
Nitrogen dioxide (NO ₂), $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1-hour Annual	Not to be exceeded more than 18 times per calendar year	200 40	Jan 1, 2010 Jan 1, 2010
Nitrogen oxides (NO _x), $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Annual		30	July 19, 2001
Sulfur dioxide (SO ₂), $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1-hour 24-hour Annual and winter**	Not to be exceeded more than 24 times per calendar year Not to be exceeded more than 3 times per calendar year	350 125 20	Jan 1, 2005 Jan 1, 2005 July 19, 2001
Suspended particulate Matter (PM ₁₀), $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24-hour 24-hour Annual Annual	Not to be exceeded more than 35 times per calendar year Not to be exceeded more than 7 times per calendar year	50 50 40 20	Jan 1, 2005 Jan 1, 2010 Jan 1, 2005 Jan 1, 2010
Lead, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Annual		0.5	Jan 1, 2005

*Indicative, not mandatory
**Winter = 1 October – 31 March

Fuente: FIG 2.8 Chevron U.S.A. Inc.(Ref. 10 www.chevron.com)

Figura 21. Especificaciones de emisiones en Japón

Implementation Year	Vehicle Type	Limit (Average)			Unit	Test Method
		NO _x	THC	CO		
2000	PC 4-cycle	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	0.217 (0.67)	g/km	10.15 mode
2000	LDT $\geq 1,700$ kg	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	0.27 (0.67)	g/km	10.15 mode
2000	LDT 1,700 – $\geq 2,500$ kg	0.25 (0.13)	0.17 (0.08)	3.36 (2.10)	g/km	10.15 mode
2005	PC < 1,250 kg	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	g/km	Revised
2007	LDT mini-sized	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	g/km	Revised
2005	LDT $\leq 1,700$ kg	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	g/km	Revised
2005	LDT 1,700 kg – $\leq 2,500$ kg	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	0.17 (0.08)	g/km	Revised

Straight comparison with the U.S. is impossible since test cycles are different.

For 2000, 0.17 (0.08) indicates 0.17 as the maximum permissible value for the vehicle and 0.08 indicates the average value for the vehicle type.

Fuente: FIG. 2.9 Chevron U.S.A. Inc.(Ref. 10 www.chevron.com)

En Europa el comité para la estandarización de las especificaciones de gasolina CEN EN 228 empezó a reducir el azufre de 50 ppm a 10 ppm en base a un estudio geográfico realizado en cada uno de los países europeos y limitando el máximo de aromáticos a un contenido de 35 % en volumen. Todas las gasolinas tendrán para el año 2009 un máximo de 10 ppm de azufre.

A principios del 2005 en Japón las especificaciones JIS K 2202 del comité industrial para la estandarización de especificaciones en las gasolinas limitó el sulfuro a 55 ppm y presión de vapor a 65kPa máximos.

En Brasil también han sido reformadas las especificaciones, como lo enseña la siguiente tabla.

Tabla VIII. **Normativas de gasolinas utilizadas en Brasil**

Especificación	Unidades	1998	2004
Aromáticos	% volumen máximo	Informar	38
Benceno	% volumen máximo	4	1
Oxígeno	% peso máximo	Informar	2
Olefinas	%volumen máximo	Informar	12
Azufre	ppm	1000	30

Fuente: elaboración propia a partir de Ref. 12 ELADE. OLADE

4.2 Resultados fase servicio técnico

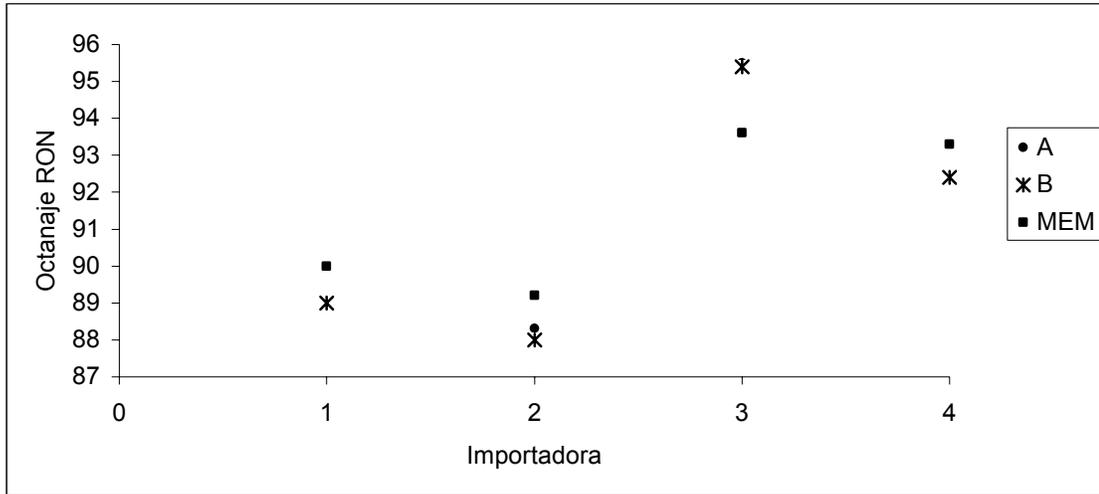
4.2.1 Análisis entre laboratorios

Tabla IX. **Métodos utilizados en cada laboratorio para análisis de gasolinas regular y superior**

Característica	Método utilizado por laboratorio		
	Laboratorio MEM	Laboratorio A	Laboratorio B
Octanaje RON	<i>PetroSpec</i>	ASTM D-2699	ASTM D-2699
Contenido de Aromáticos	<i>PetroSpec</i>	ASTM D-1319	ASTM D-1319
Contenido de Olefinas	<i>PetroSpec</i>	ASTM D-1319	ASTM D-1319
Contenido de Benceno	<i>PetroSpec</i>	<i>PetroSpec</i>	<i>PetroSpec</i>

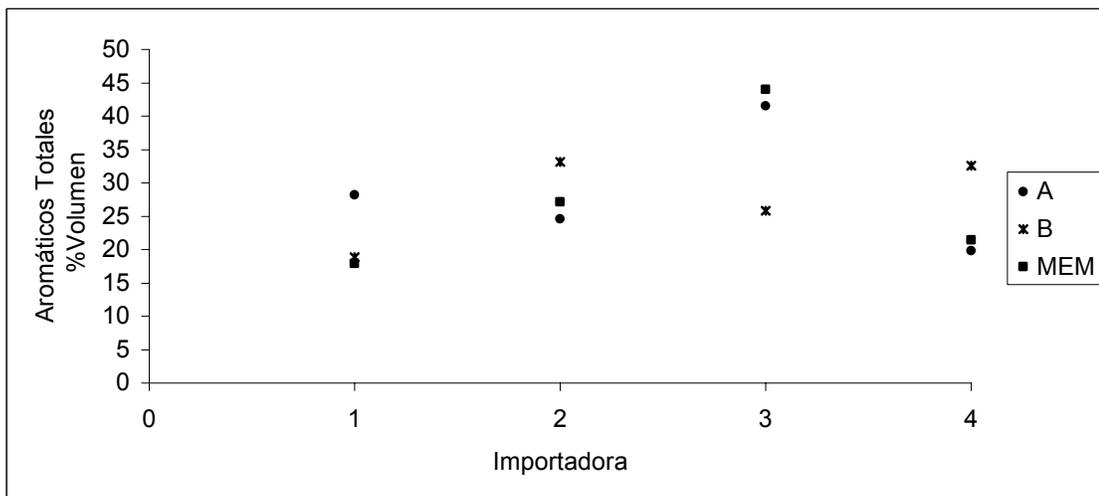
Fuente: Elaboración propia de datos recopilados

Gráfica 22. Octanaje RON de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B



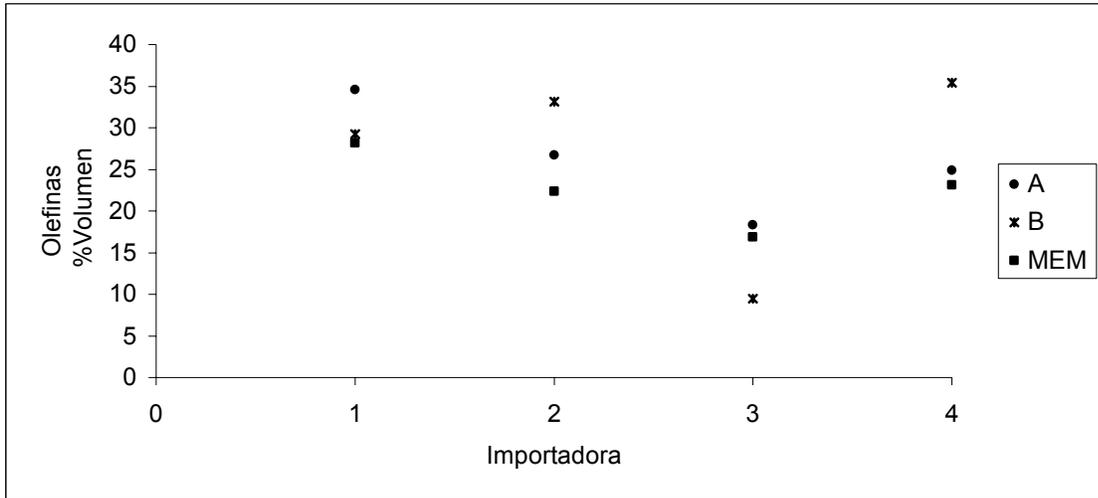
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 23. Aromáticos totales de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B



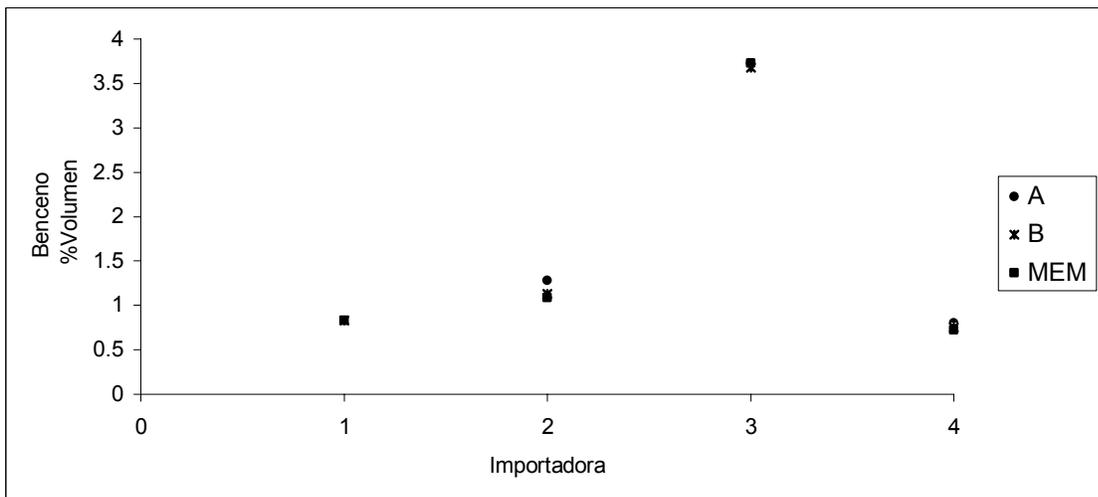
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 24. **Porcentaje en volumen de olefinas de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B**



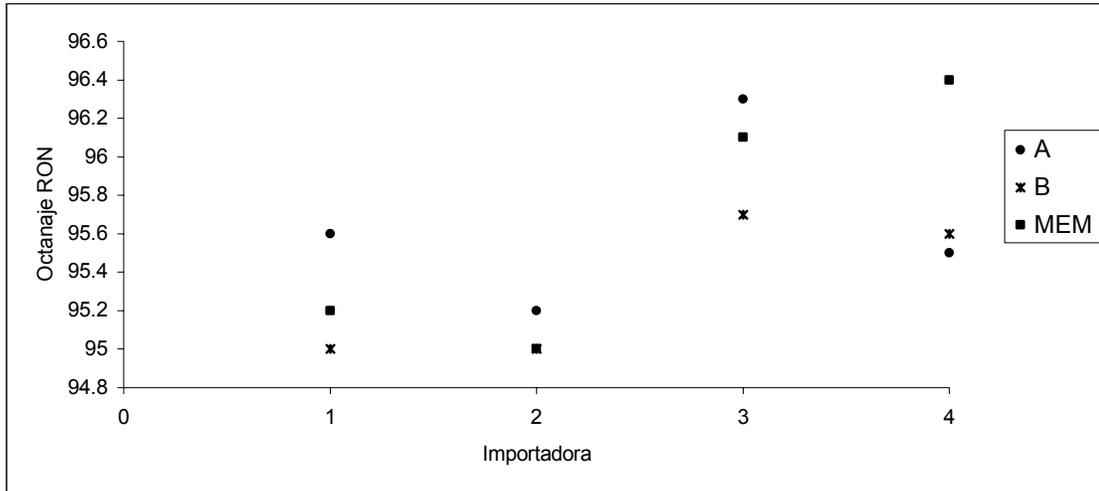
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 25. **Benceno de muestras de un mismo lote de gasolina regular por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B**



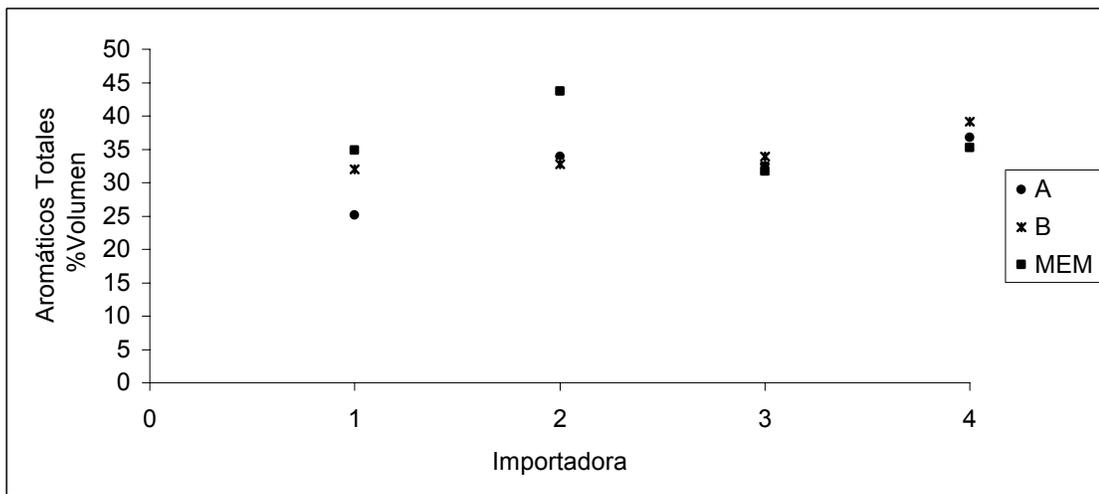
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 26. Octanaje RON de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B



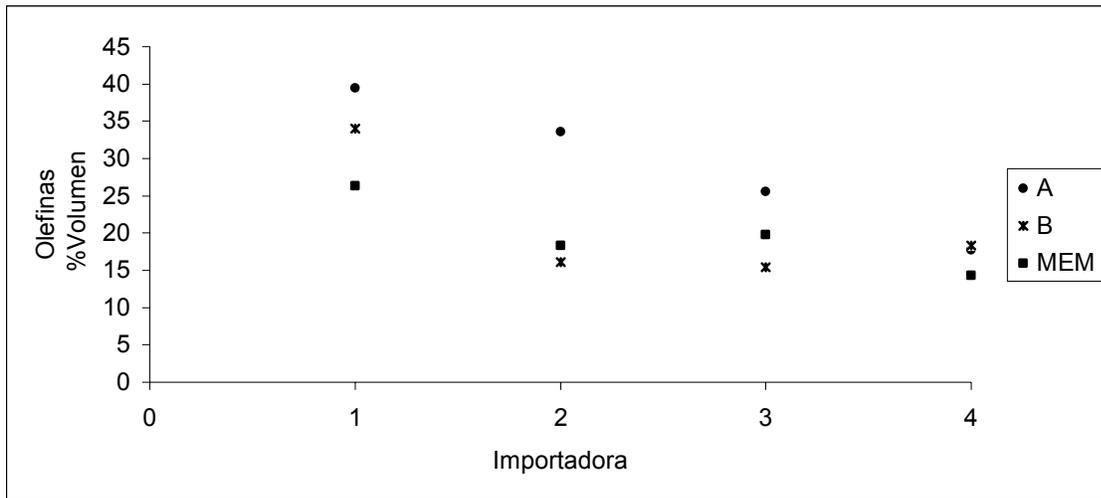
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 27. Aromáticos totales de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B



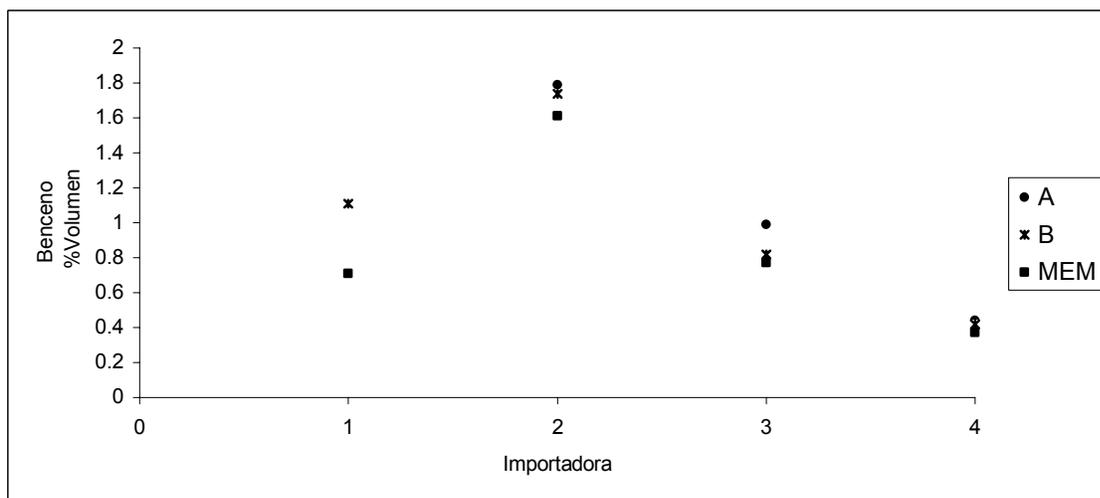
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 28. **Porcentaje en volumen de olefinas de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B**



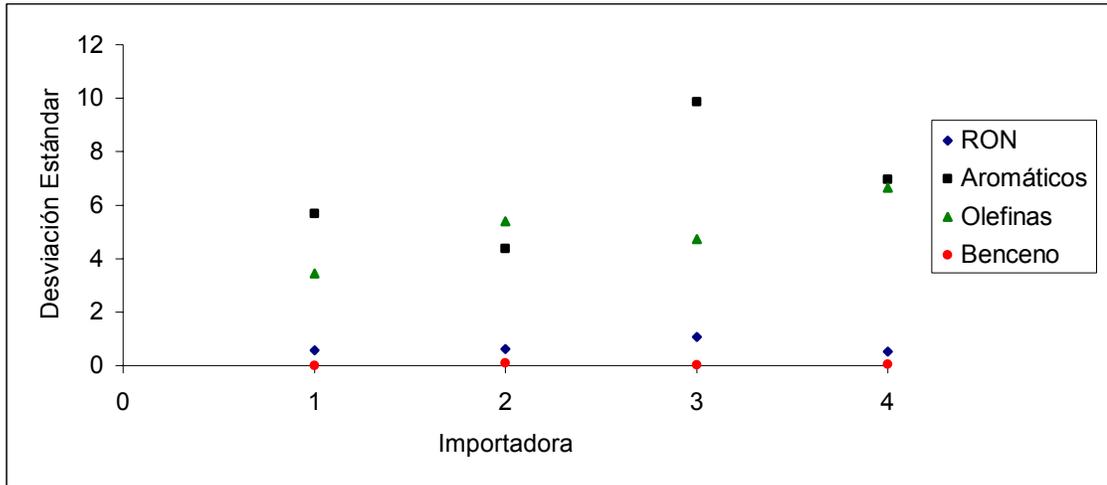
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 29. **Benceno de muestras de un mismo lote de gasolina superior por compañía importadora, analizado en los laboratorios del MEM y laboratorios independientes A y B**



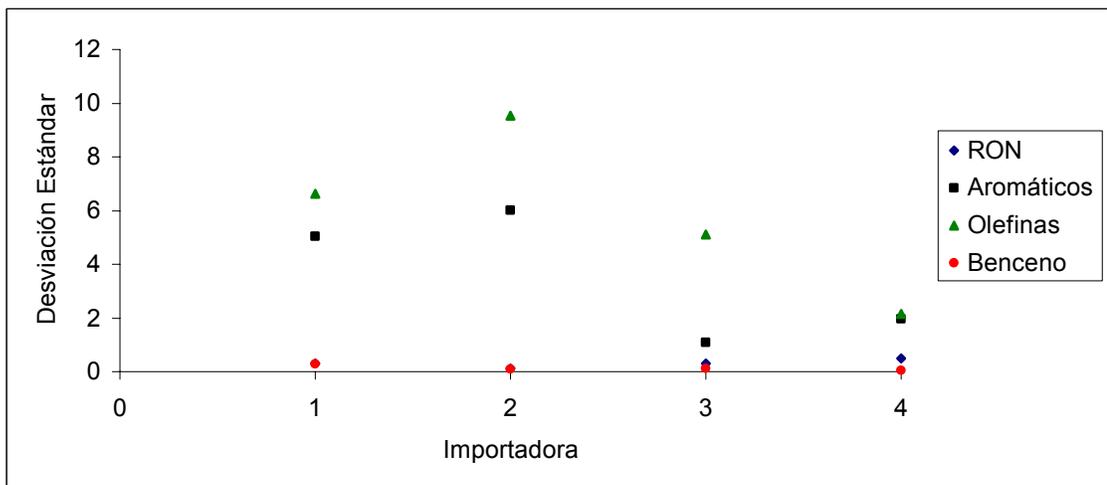
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 30. **Desviación estándar entre laboratorios de las características de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas del mismo lote por importadora de gasolina regular**



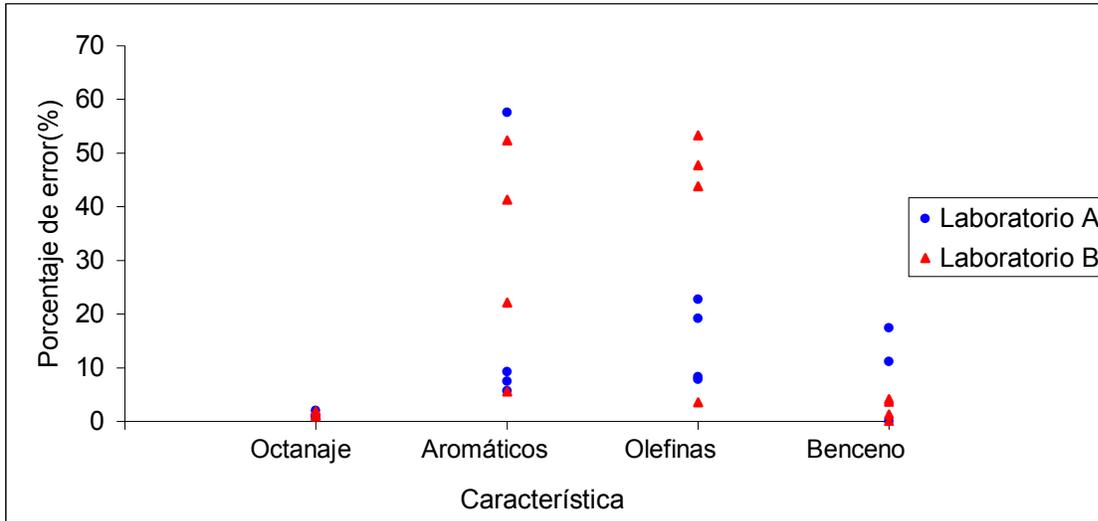
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 31. **Desviación estándar entre laboratorios de las características de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas del mismo lote por importadora de gasolina superior**



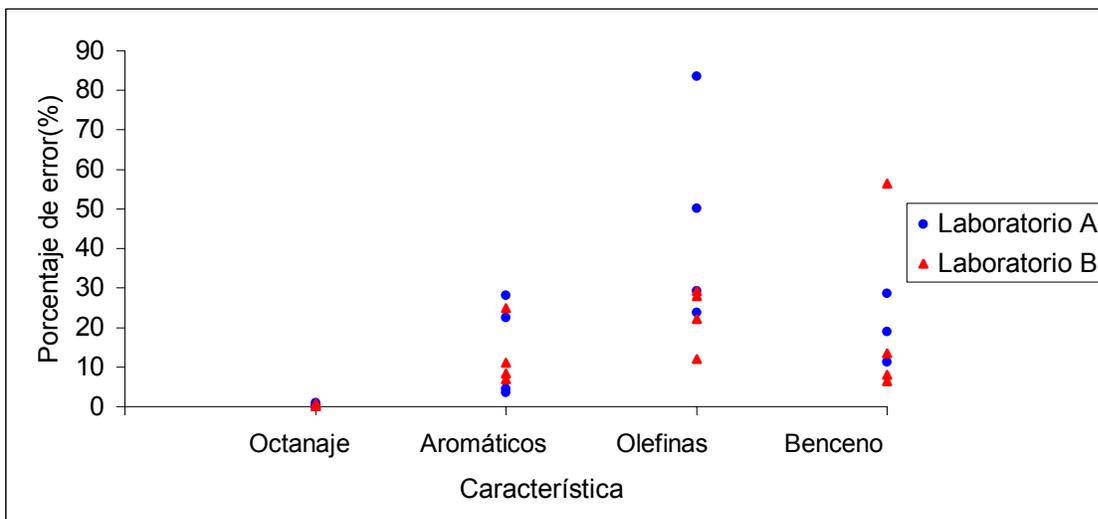
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 32. **Porcentaje de error de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas por laboratorios independientes, con dato teórico del MEM gasolina regular**



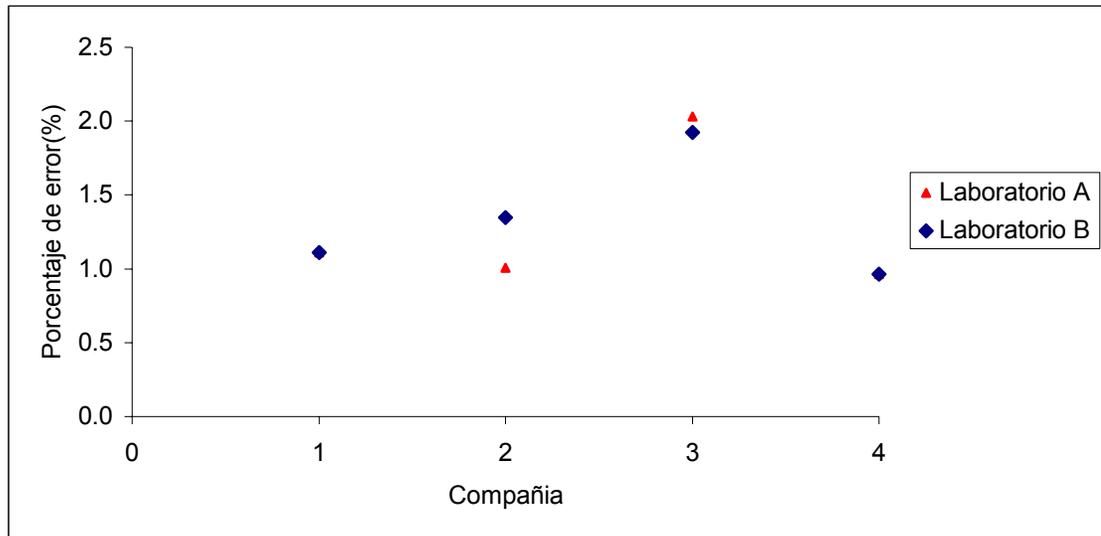
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 33. **Porcentaje de error de octanaje RON, contenido de aromáticos, olefinas y benceno analizadas por laboratorios independientes, tomando como dato teórico al MEM de gasolina superior**



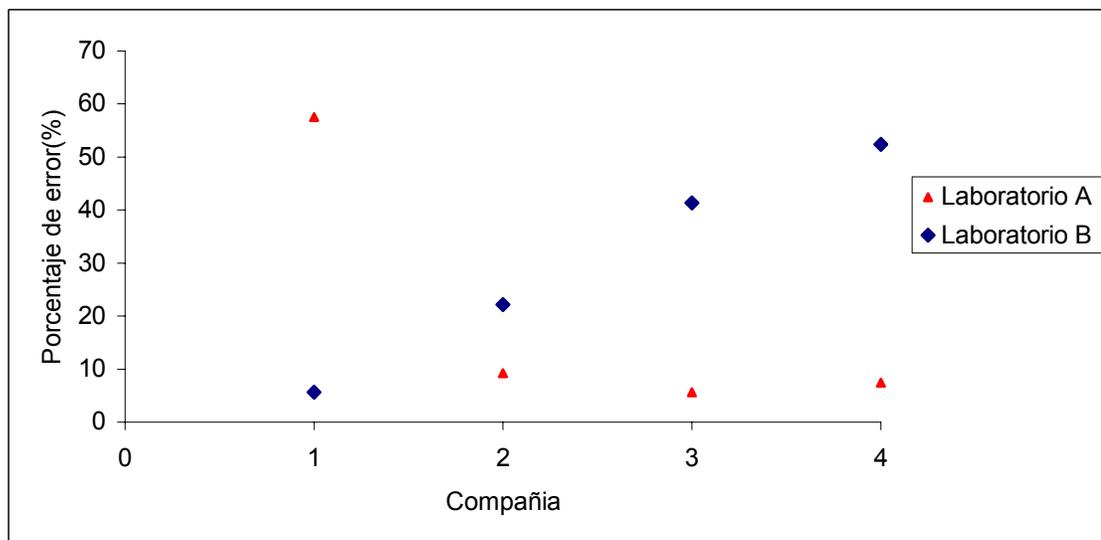
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 34. **Porcentaje de error del octanaje RON de gasolina regular analizadas por laboratorios independientes**



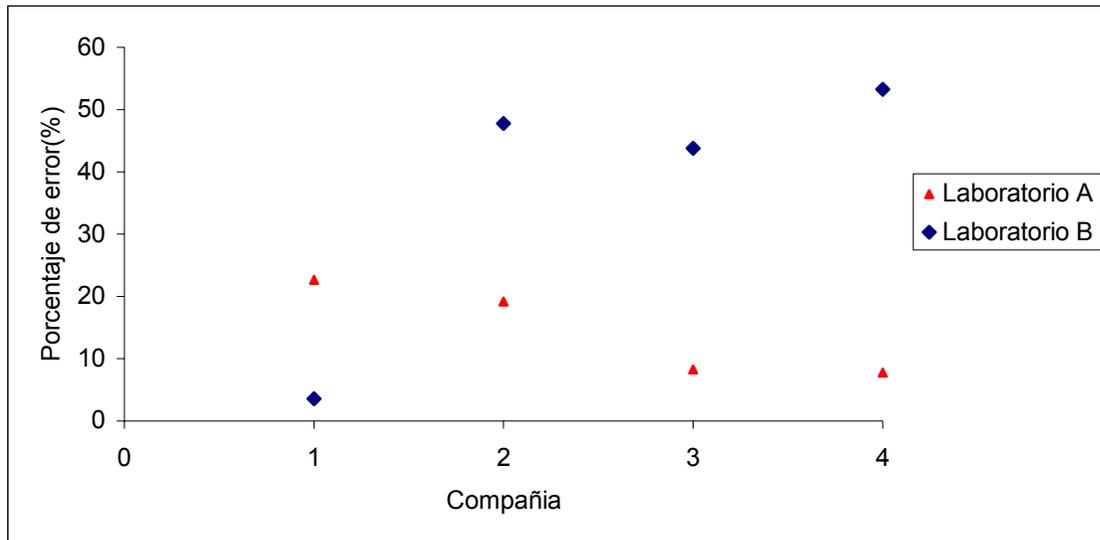
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 35. **Porcentaje de error del contenido de aromáticos totales de gasolina regular analizadas por laboratorios independientes**



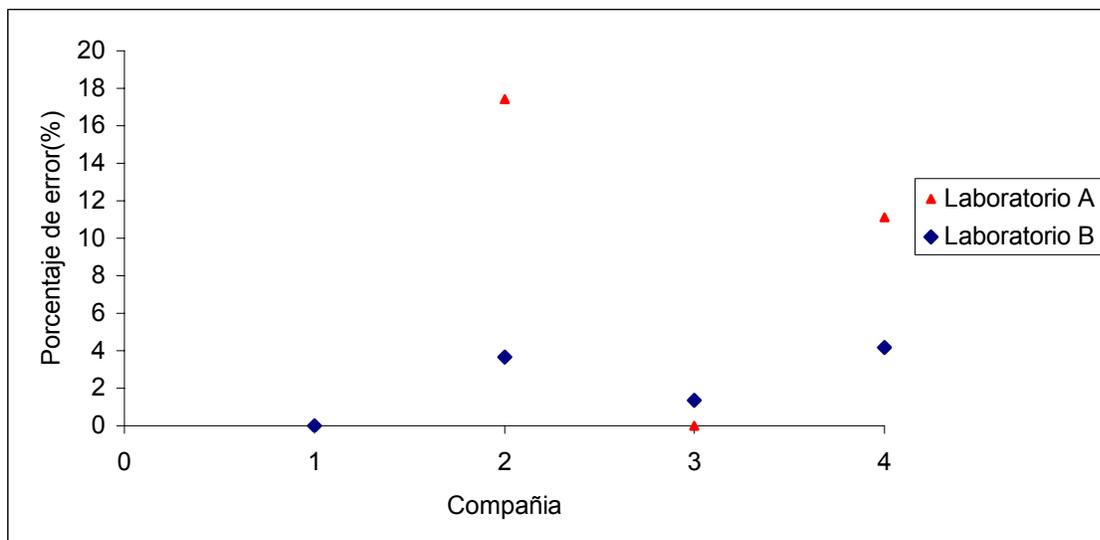
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 36. **Porcentaje de error del contenido de olefinas de gasolina regular analizadas por laboratorios independientes**



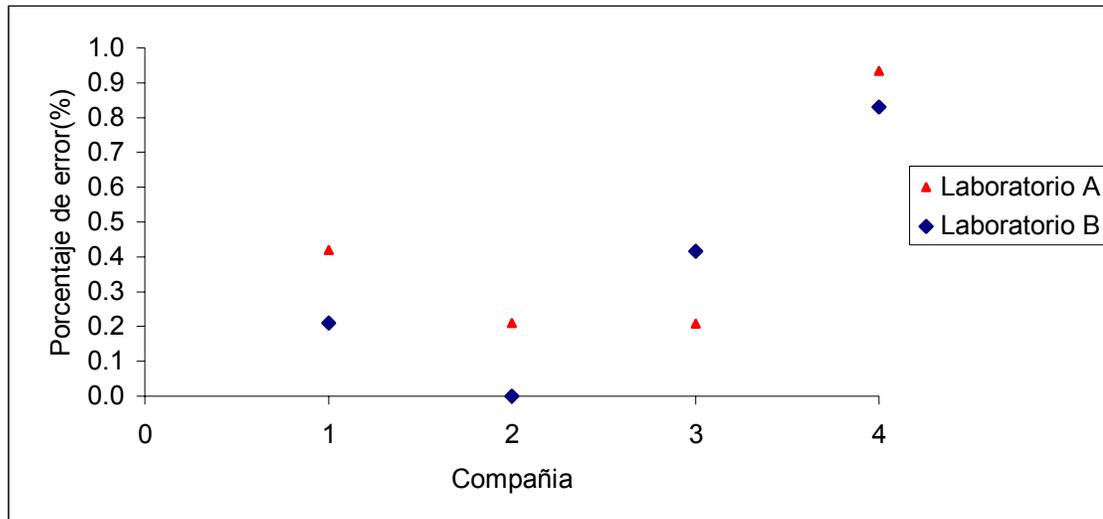
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 37. **Porcentaje de error del contenido de benceno de gasolina regular analizadas por laboratorios independientes**



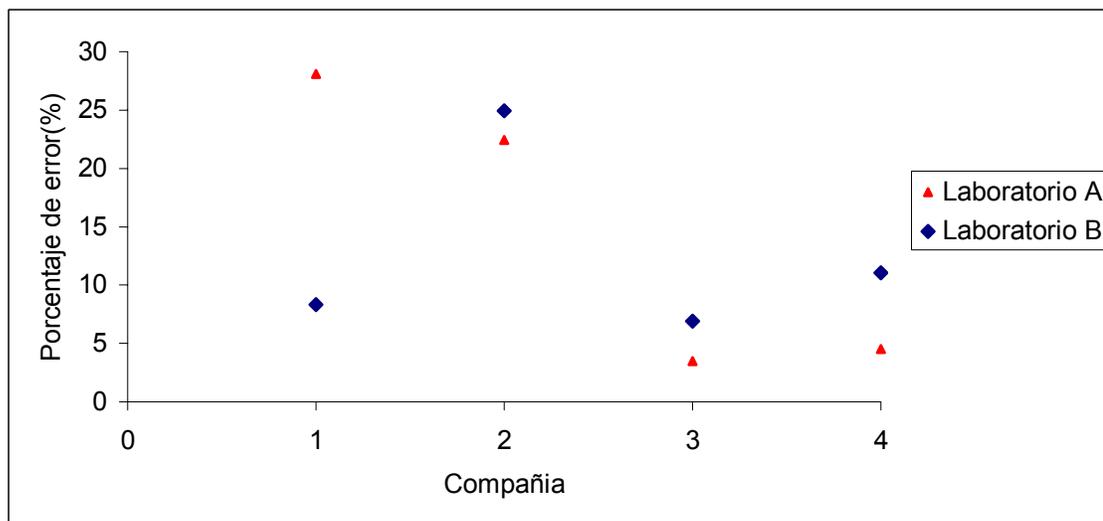
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 38. **Porcentaje de error del octanaje RON de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes**



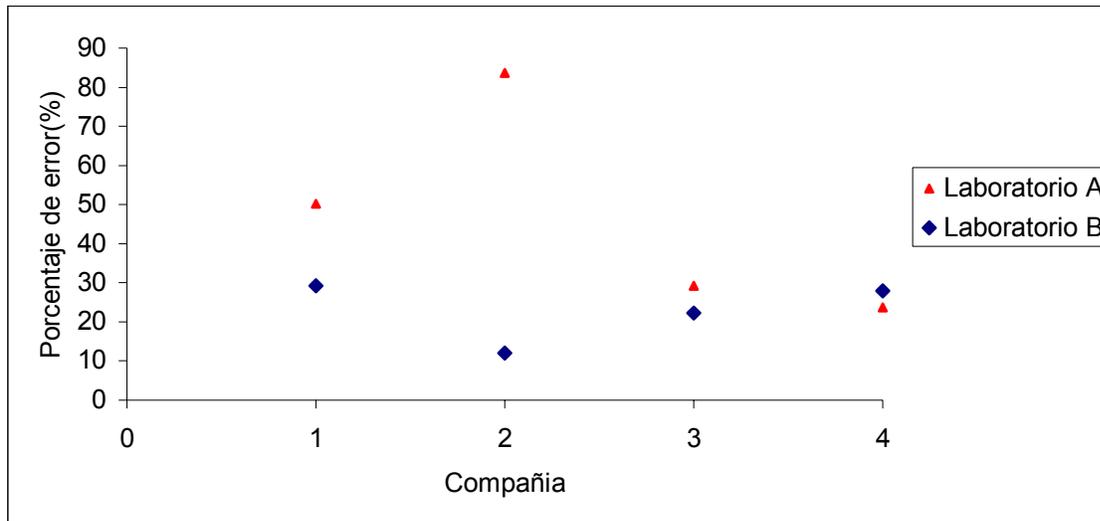
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 39. **Porcentaje de error del contenido de aromáticos totales de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes, tomando como dato teórico al MEM**



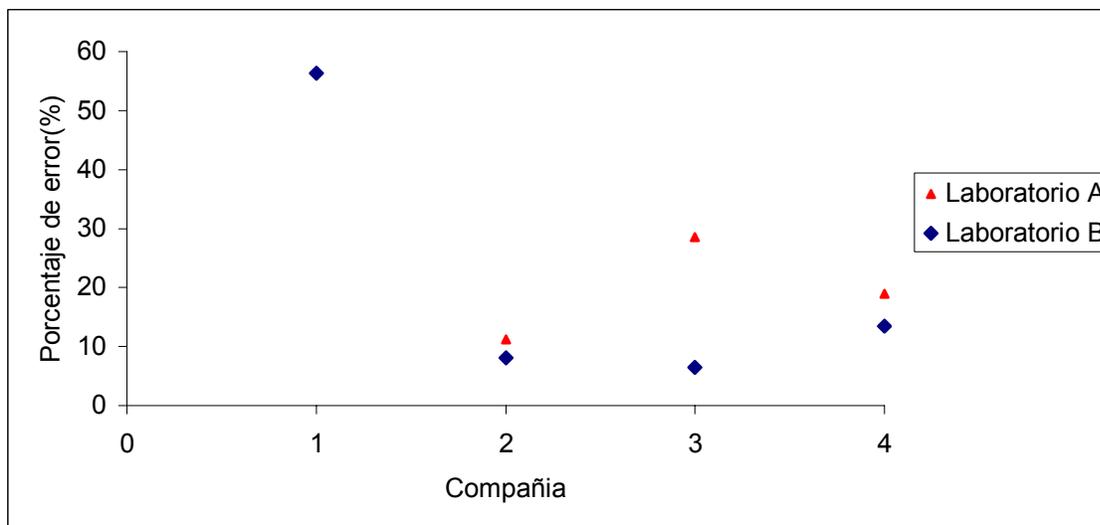
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 40. **Porcentaje de error del contenido de olefinas de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes**



Fuente: Elaboración propia de datos calculados

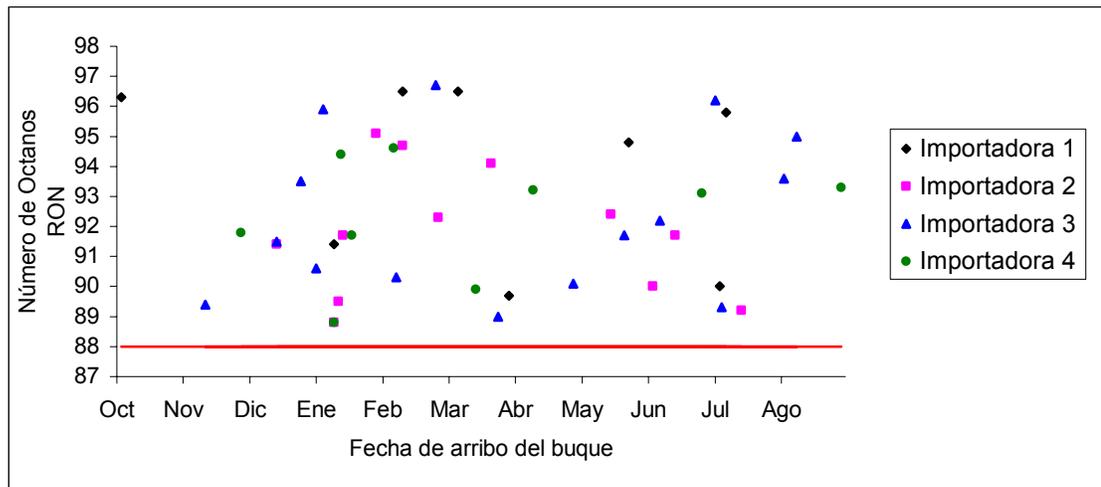
Figura 41. **Porcentaje de error del contenido de benceno de gasolina superior analizadas por laboratorios independientes**



Fuente: Elaboración propia de datos calculados

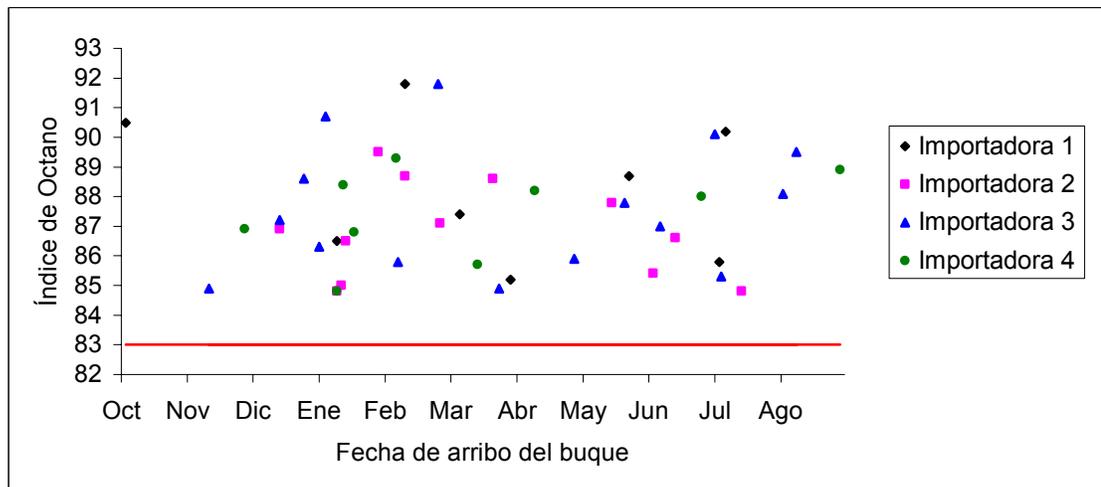
4.2.2 Análisis de cumplimiento de especificaciones de Nómina de Productos Petroleros en función del octanaje

Figura 42. Octanaje RON gasolina regular analizada en MEM de enero-septiembre 2006, mínimo 88 octanos en Nómina



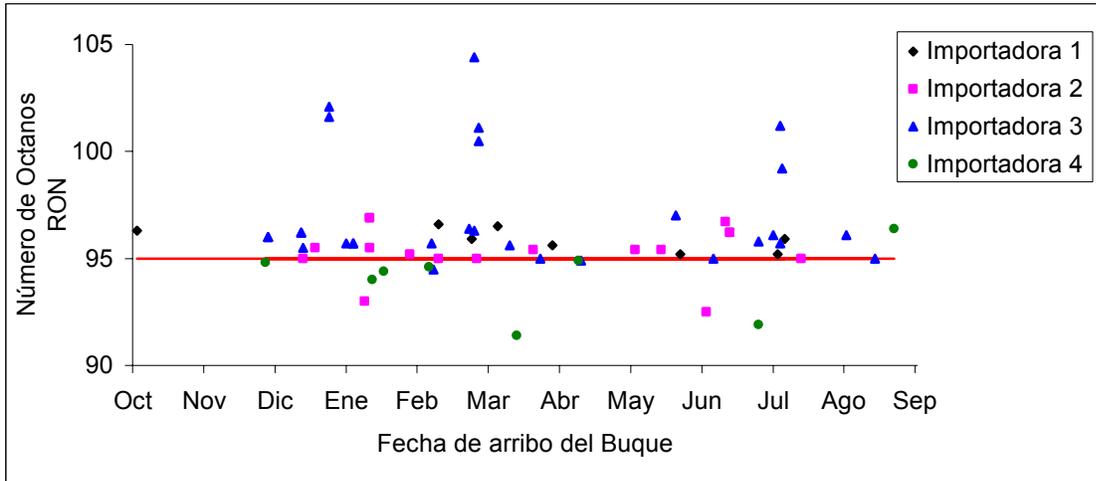
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 43. Índice de octano gasolina regular analizada en MEM enero-septiembre 2006, mínimo 83 octanos en Nómina



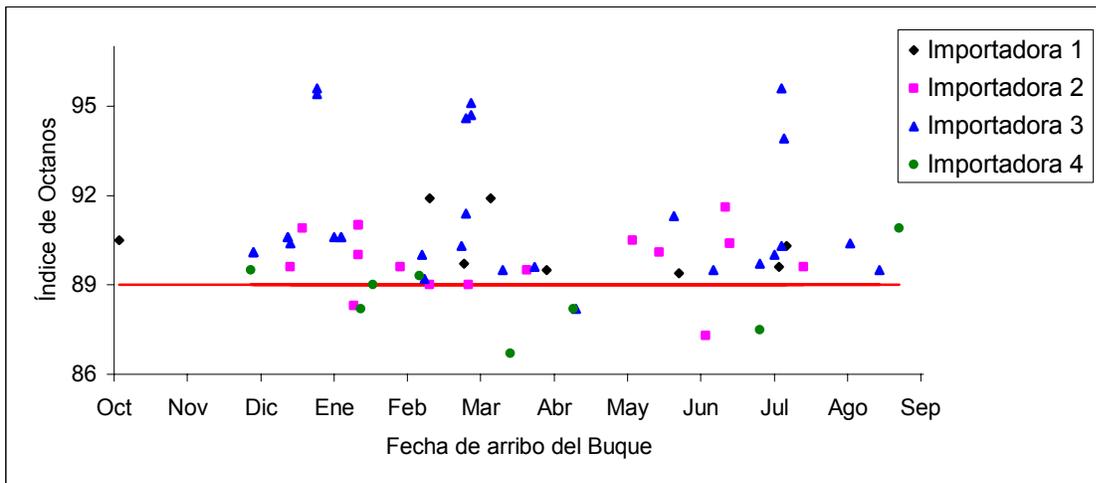
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 44. Octanaje RON de gasolinas superior analizadas en MEM de enero-septiembre 2006, mínimo 95 octanos en Nómina de Productos Petroleros



Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 45. Índice de octano de gasolina superior analizada en MEM de enero-septiembre 2006, mínimo 89 octanos en Nómina de Productos Petroleros



Fuente: Elaboración propia de datos originales

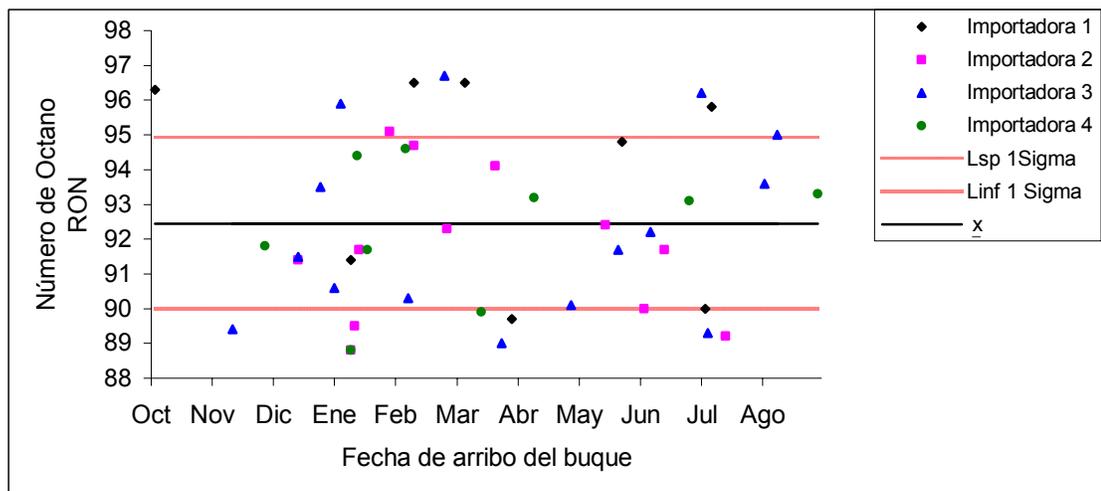
Tabla X. Porcentaje de gasolinas que cumplieron con las especificaciones mínimas de octanaje requeridas por la N6mina de Productos Petroleros en el periodo de an6lisis de enero a septiembre del a6o 2006

Gasolina	Cumplen con N6mina	No cumplen con N6mina	% cumple con N6mina
Regular	44	0	100
Superior	51	11	82

Fuente: Elaboraci6n propia de datos originales

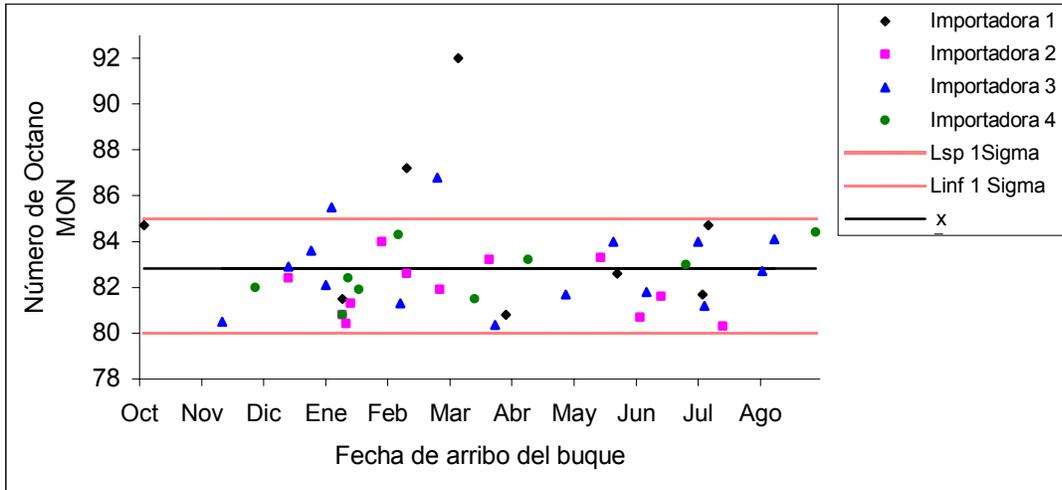
4.2.3 Gr6ficos de control para proponer l6mites num6ricos de octanaje RON, MON, 6ndice de octanos, contenido de arom6ticos totales, olefinas y benceno

Figura 46. L6mites propuestos de N6mero de Octano RON de gasolina regular analizada en el per6odo de enero-septiembre a6o 2006



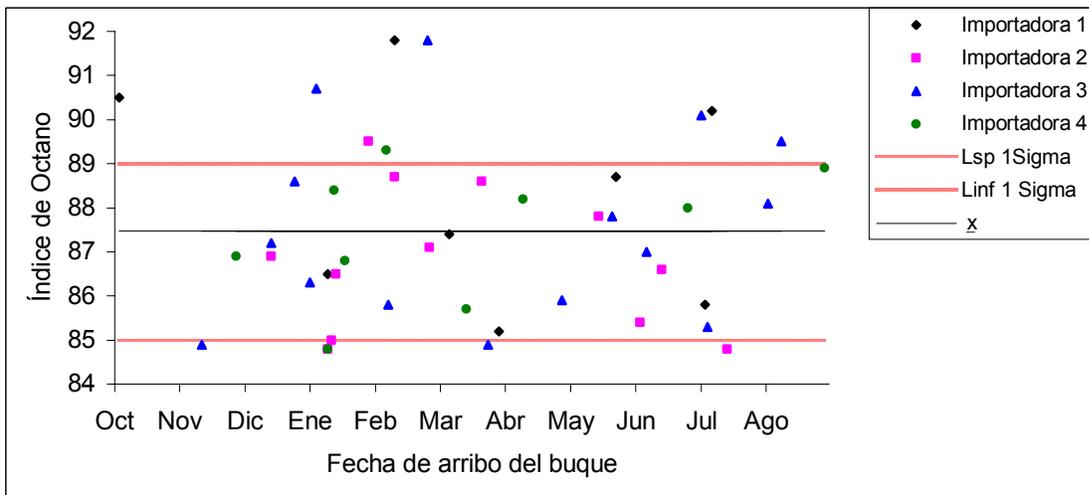
Fuente: Elaboraci6n propia de datos calculados

Figura 47. Límites propuestos de Número de Octano MON de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006



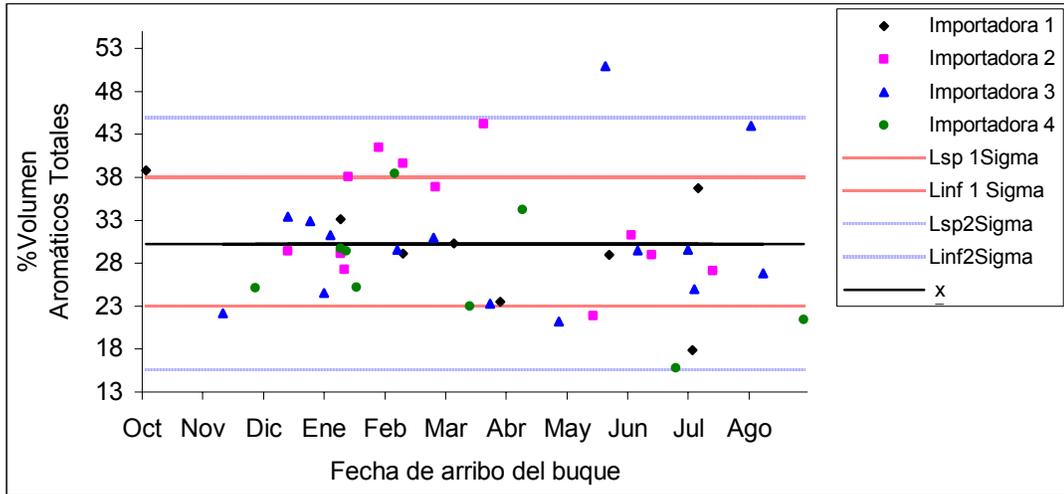
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 48. Límites propuestos de índice de octano de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006



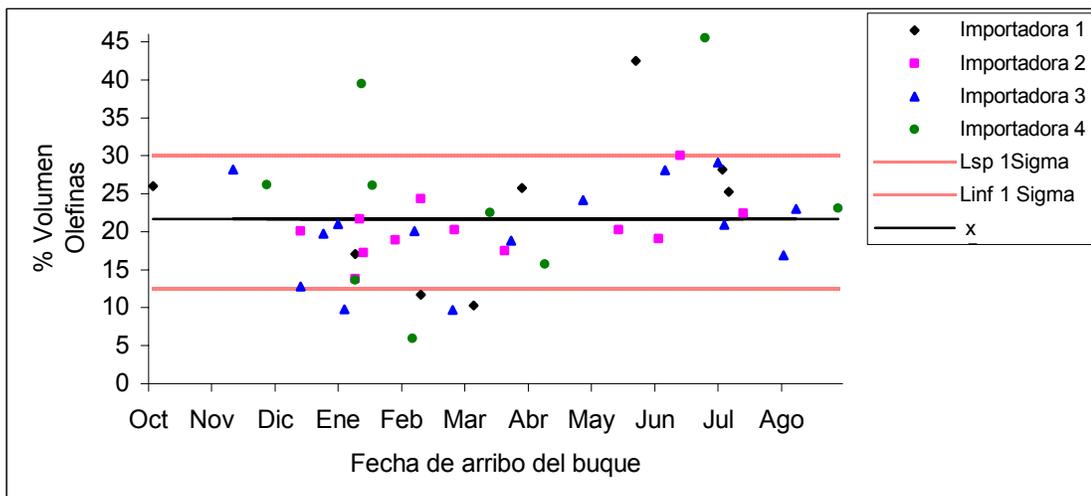
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 49. Límites propuestos de Contenido de aromáticos Totales de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006



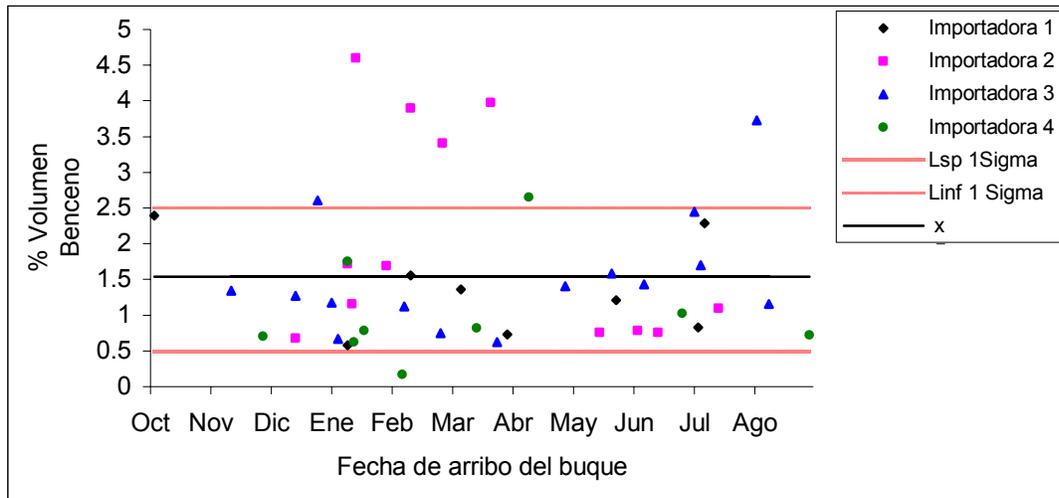
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 50. Límites propuestos de Contenido de Olefinas de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006



Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 51. Límites propuestos de Contenido de Benceno de gasolina regular analizada en el período de enero-septiembre año 2006



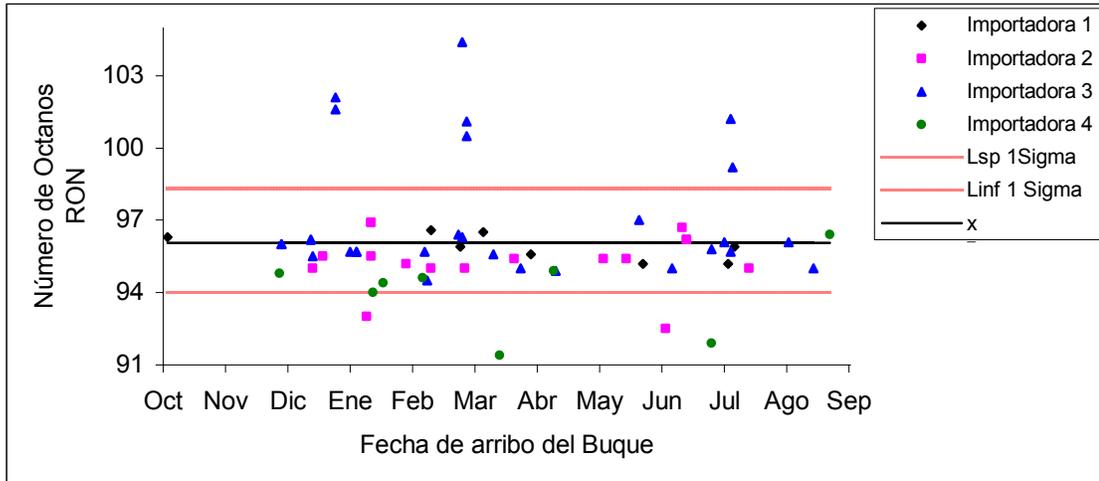
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Tabla XI. Límites propuestos para gasolina regular de octanaje, contenido de aromáticos, olefinas y benceno

Característica	Unidades	Límite numérico
Octanaje RON	RON mínimo	90
Octanaje MON	MON mínimo	80
índice de octanos	Índice de octanos mínimo	85
Contenido de aromáticos	Máximo % de volumen	45
Contenido de olefinas	Máximo % de volumen	30
Contenido de benceno	Máximo % de volumen	2.5

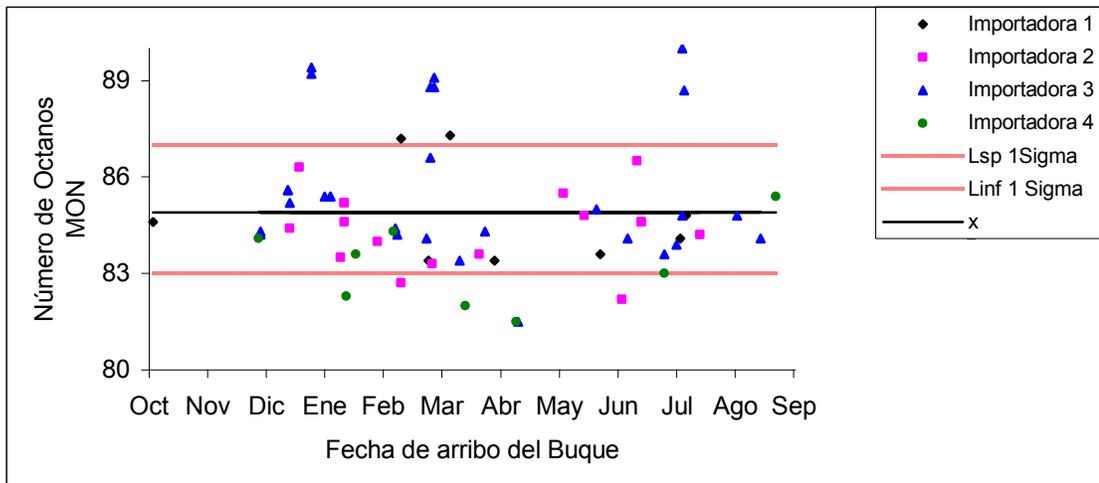
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 52. Límites propuestos de Número de Octano de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006



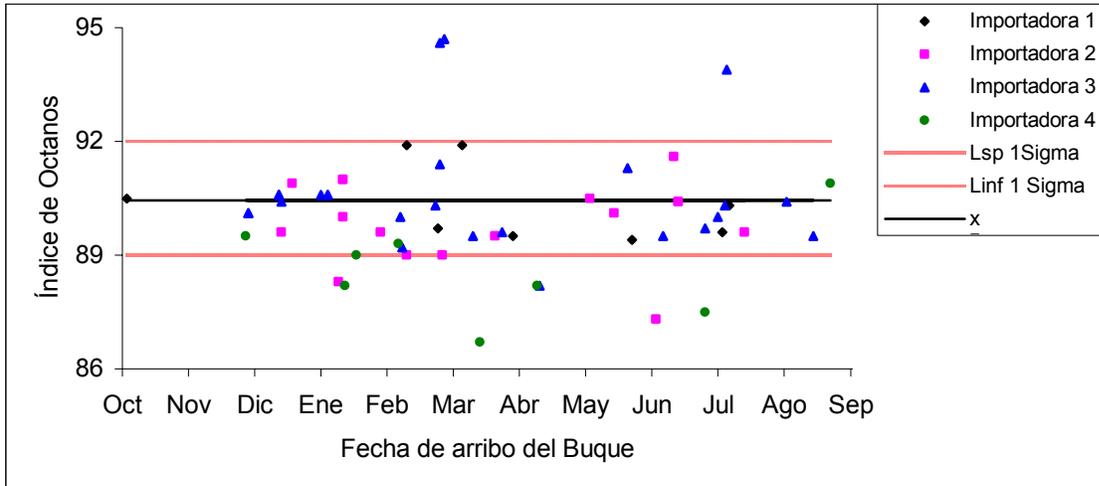
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 53. Límites propuestos de Número de Octano MON de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006



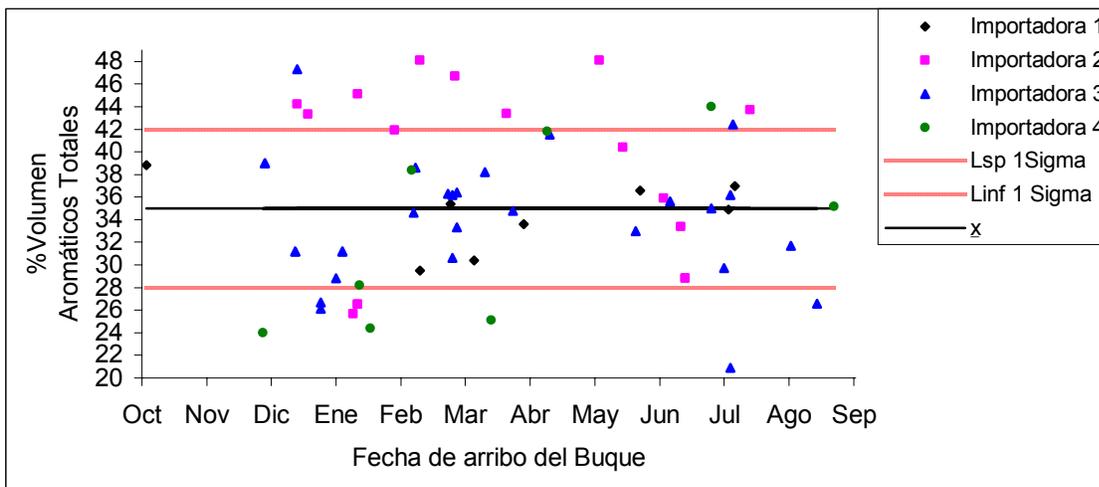
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 54. Límites propuestos de índice de octano de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006



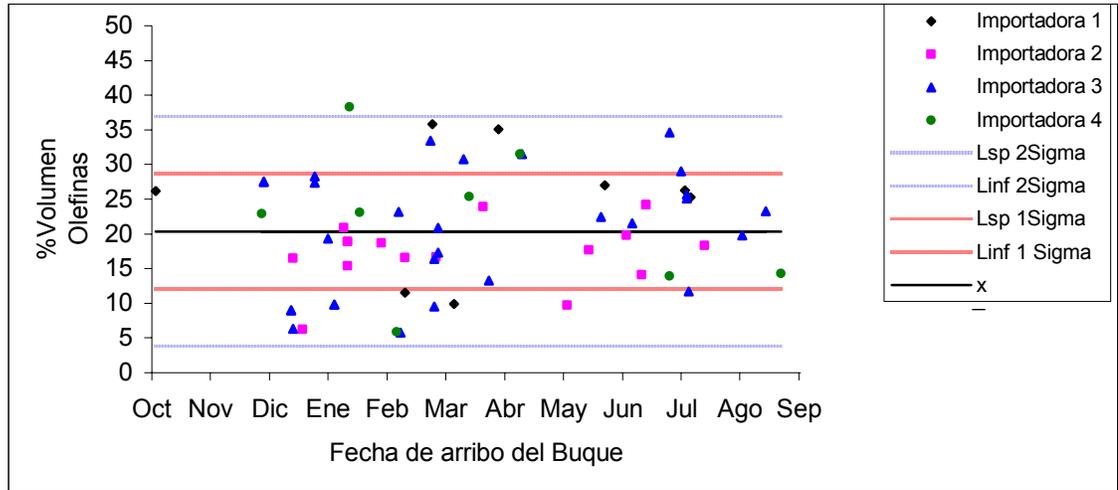
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 55. Límites propuestos de Contenido de Aromáticos Totales de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006



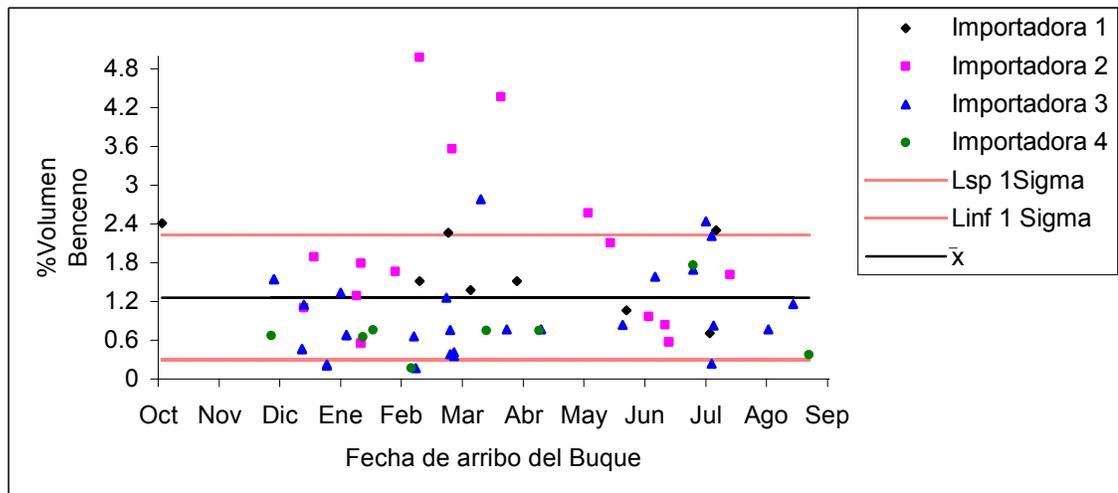
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 56. Límites propuestos de Contenido de Olefinas de gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006



Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 57. Límites propuestos de Contenido de Benceno, gasolina superior analizada en el período de enero-septiembre año 2006



Fuente: Elaboración propia de datos originales

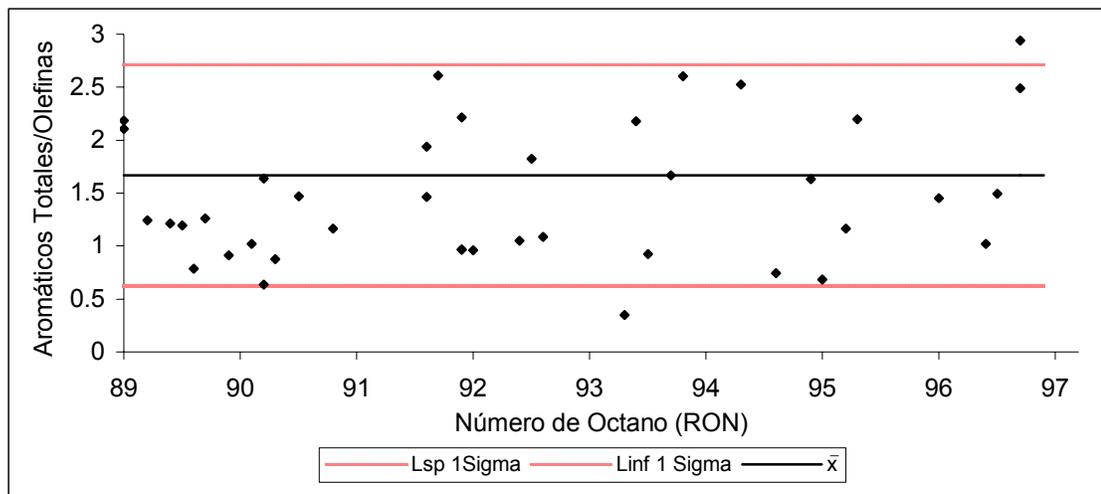
Tabla XII. Límites propuestos para gasolina superior de octanaje, contenido de aromáticos, olefinas y benceno

Característica	Unidades	Límite numérico
Octanaje RON	RON mínimo	95
Octanaje MON	MON mínimo	83
Índice de octanos	Índice de octanos mínimo	89
Contenido de aromáticos	Máximo % de volumen	48
Contenido de olefinas	Máximo % de volumen	37
Contenido de benceno	Máximo % de volumen	2.25

Fuente: Elaboración propia de datos calculados

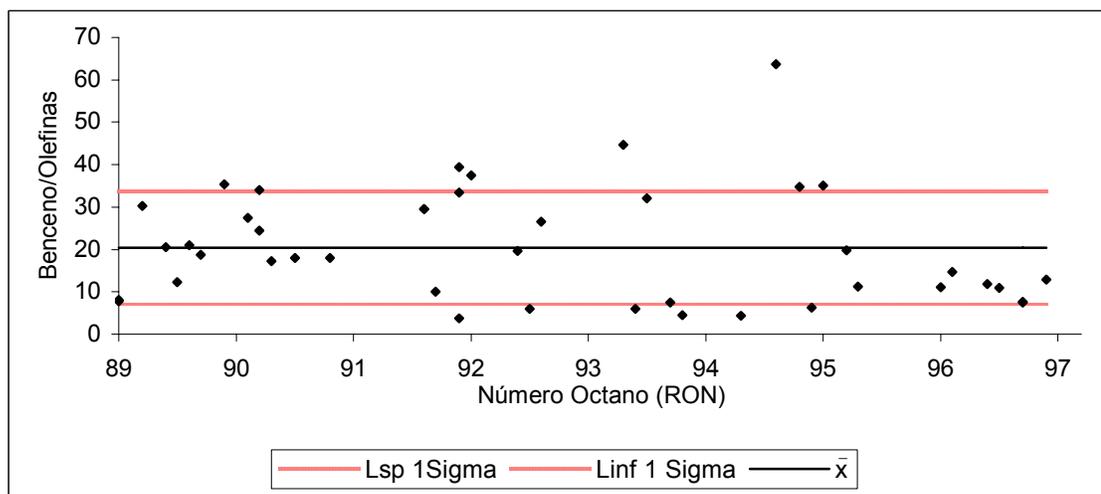
4.2.4 Gráficas de control para proponer proporciones de Contenido de aromáticos Totales, Olefinas y Benceno en función del octanaje.

Figura 58. Contenido de aromáticos totales/contenido de olefinas en función del octanaje de gasolina regular



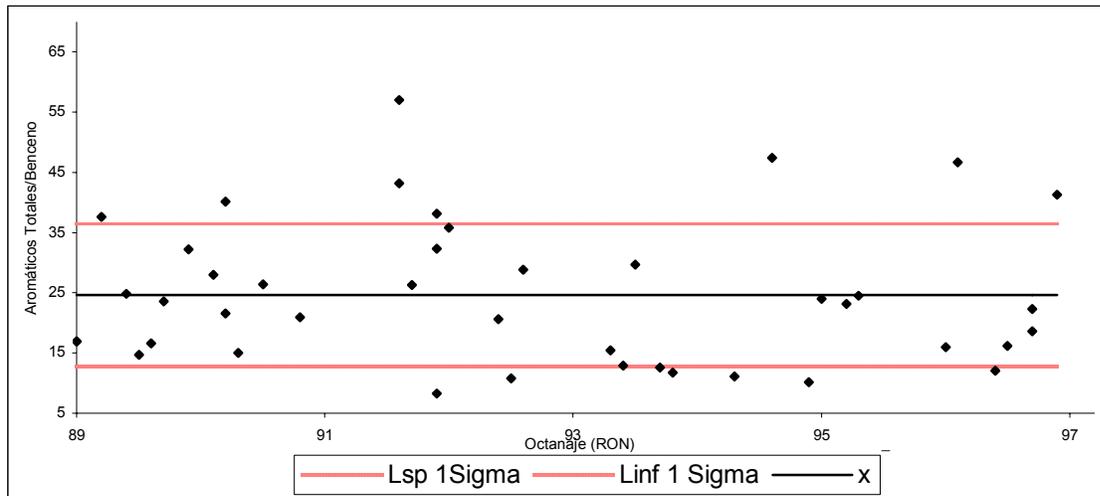
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 59. Contenido de Benceno/Contenido de Olefinas en función del octanaje de gasolina regular



Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 60. Contenido de aromáticos totales/contenido de benceno en función del octanaje de gasolina regular



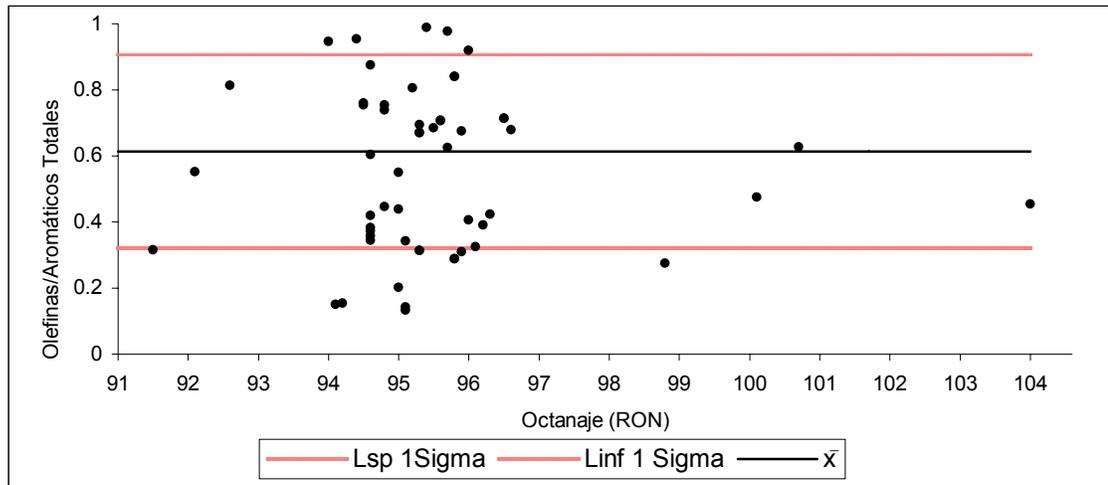
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Tabla XIII. Proporciones propuestas para gasolina regular

Proporciones	Límite superior	Límite inferior
Aromáticos/olefinas	2.7:1	0.6:1
Aromáticos/benceno	12.8:1	36.4:1
Benceno/olefinas	33.7:1	7:1

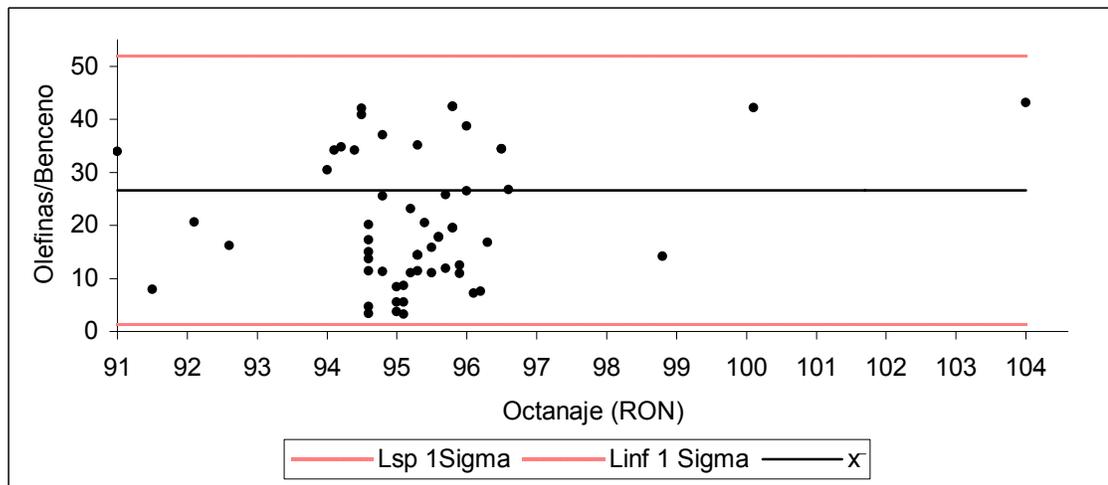
Fuente: Elaboración propia de datos calculados

Figura 61. Contenido de olefinas/contenido de aromáticos totales en función del octanaje de gasolina superior



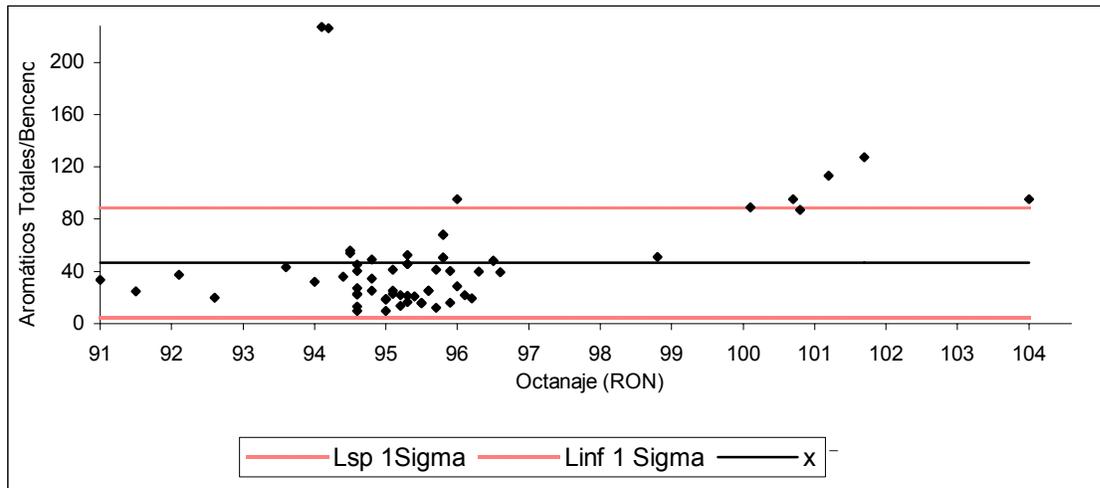
Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 62. Contenido de olefinas/contenido de benceno en función del octanaje de gasolina superior



Fuente: Elaboración propia de datos originales

Figura 63. Contenido de aromáticos totales/contenido de benceno en función del octanaje de gasolina superior



Fuente: Elaboración propia de datos originales

Tabla XIV. Proporciones propuestas para gasolina superior

Proporciones	Límite superior	Límite inferior
Olefinas/aromáticos	0.9:1	0.3:1
Aromáticos/benceno	88.7:1	4.35:1
Olefinas/benceno	52:1	1.32:1

Fuente: Elaboración propia de datos calculados

4.3 Resultados fase servicio docente

En la realización del Ejercicio Profesional Supervisado EPS se estudiaron las leyes por las que se rige la comercialización de hidrocarburos en Guatemala, los procedimientos para transporte de muestras, análisis en laboratorio y aprendizaje de las características evaluadas.

Con los resultados obtenidos se elaboró un documento de consulta para el Ministerio de Energía y Minas en el que se especificaron los efectos en el motor, ambiente y seres humanos de las características analizadas, con los métodos de análisis necesarios e importancia de los valores numéricos propuestos.

Se realizó una presentación de los resultados obtenidos a los trabajadores del MEM, para quienes la información fuera necesaria en su trabajo, para evaluar la comprensión se realizó la encuesta que se presenta a continuación.

EVALUACIÓN DE LA PRESENTACIÓN DEL DIAGNÓSTICO DE CALIDAD DE LAS GASOLINAS REGULAR Y SUPERIOR EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE AROMÁTICOS, OLEFINAS, BENCENO Y OCTANAJE

Instrucciones: Responda con una V si cree que la respuesta es verdadera o F si la respuesta es falsa

1. La gasolina regular analizada en el periodo de enero a septiembre de 2006 tiene mayor contenido de olefinas que la gasolina superior. _____
2. El contenido de aromáticos no es dañino al medio ambiente y a los seres vivos. _____
3. Las olefinas forman gomas en el motor. _____
4. No es importante definir valores numéricos para el contenido de aromáticos, benceno y olefinas, ya que esto no influye en el octanaje de las gasolinas ni daña al medio ambiente, seres vivos ni a la maquina. _____
5. Los métodos de análisis de laboratorio son los mismos en los tres laboratorios evaluados. _____
6. Las gasolinas regular y superior tienen definido un valor numérico mínimo de Número de Octano MON. _____
7. El valor máximo de Número de Octano RON para gasolina superior es de 95 octanos. _____
8. El valor mínimo de Número de Octano MON para gasolina regular es de 88 octanos. _____
9. El laboratorio A utiliza diferentes métodos de análisis que el laboratorio B. _____
10. El valor numérico de contenido de benceno propuesto es mayor de 10 % en porcentaje en volumen. _____

Los resultados obtenidos de la encuesta fueron positivos ya que todas las personas que asistieron a la presentación contestaron bien las preguntas de la encuesta.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

La ley de Comercialización de Hidrocarburos en Guatemala se creó para controlar y mejorar las prácticas de comercialización y calidad de los productos petroleros que se utilizan en Guatemala. La Nómina de Productos Petroleros ha cambiado desde su aparición para cumplir con mejores controles de los combustibles utilizados en el país, al igual que las especificaciones de calidad en los demás países del mundo han cambiado conforme se han hecho más estudios para ayudar a reducir los daños hechos al ambiente y que ponen en peligro a los seres vivos que habitan el planeta.

El octanaje fue una de las características que se evaluaron ya que es el principal indicador con el cual se diferencian dos tipos de gasolinas en Guatemala, regular si tiene mínimo 88 de octanaje RON y gasolina superior si cumple con un mínimo de 95 de octanaje RON.

Las otras características que se analizaron fueron el contenido en porcentaje en volumen de aromáticos totales, olefinas y benceno ya que no cuentan actualmente con valores numéricos y son dañinas para el medio ambiente, los seres vivos y las maquinas que utilizan las gasolinas, por lo que con el estudio se busca proponer límites numéricos para éstas características.

La Nómina de Productos Petroleros permite que el octanaje, contenido de aromáticos, benceno y olefinas se haga por normas ASTM o por métodos alternativos, siendo empleado por el MEM el método alternativo del *PetroSpec*, maquina que realiza todas las pruebas antes dichas en una misma corrida, mientras que los laboratorios independientes utilizan la norma ASTM D-2699

para octanaje RON, empleando un motor, para contenido de aromáticos y olefinas utilizan columnas de adsorción por la norma ASTM D-1319 y para contenido de benceno utilizan el *petroSpec*.

Al utilizar el *petroSpec* se ahorra tiempo y dinero ya que se realizan todos los análisis en una misma corrida y no se necesita de reactivos para realizar la prueba, además que se reduce el riesgo de errores cometidos por el personal, ya que todos los análisis son efectuados por la máquina.

El método de motor ASTM D-2699 tarda alrededor de 1 hora por análisis, consume reactivos y luz eléctrica lo que lo hace más caro, el personal que utiliza estas máquinas debe estar capacitado y en el país solo existen dos motores en los cuales realizar los análisis.

Para obtener el contenido de olefinas y aromáticos utilizar el método ASTM D-1319 tarda alrededor de una hora y media, necesitando de personal calificado, reactivos, luz UV, además de mantener una temperatura y humedad dentro del lugar en el que se realiza la prueba para evitar anomalías en los resultados.

El contenido en porcentaje de volumen de benceno es el único análisis de los evaluados por éste estudio en el que se utiliza el mismo procedimiento en los tres laboratorios que realizan los análisis en Guatemala.

Con el objetivo de analizar los datos obtenidos en los tres laboratorios con capacidad para procesar muestras de gasolinas regular y superior se realizaron análisis de la misma muestra en cada laboratorio. Se monitorearon cuatro muestras, una por cada compañía importadora de gasolinas a Guatemala.

El octanaje RON se hizo por la norma ASTM D-2699 en los dos laboratorios independientes, utilizando un motor, mientras que en el Ministerio de Energía y Minas se hizo con *petroSpec*. En la figura 22 se observan los datos recopilados de los análisis en los tres laboratorios de las muestras de gasolina regular, apreciando que no son iguales, aunque de acuerdo al método ASTM D-2699 se espera que la repetitividad tenga una diferencia de 0.7, de las cuales no se excede este valor en ninguno de los análisis realizados, aún hechos con el *petroSpec*. La figura 26 tiene el mismo comportamiento, en esta figura se observan los resultados de los análisis realizados a muestras de gasolina superior.

Las figura 23 muestra los resultados obtenidos en contenido de aromáticos totales en la que al igual que la figura 24 en la que se encuentran los resultados del contenido de olefinas se observa que los datos varían, no siendo los mismos en los 3 laboratorios y para las 4 compañías importadoras en gasolina regular.

La figura 27 muestra del contenido de aromáticos totales obtenido en cada laboratorio para gasolina superior, al igual que la figura 28 de contenido de olefinas, se observa que los datos varían, no siendo iguales los resultados obtenidos en los tres laboratorios.

En la figura 25 se observa que el contenido en porcentaje en volumen de benceno de gasolinas regular y la figura 29 de contenido en benceno de gasolina superior, varió menos la desviación estándar que las otras características analizadas, esto se debe a que el método utilizado fue el mismo en los tres laboratorios.

En las figura 30 y 31 se observa la desviación estándar de los resultados obtenidos en los tres laboratorios de octanaje, contenido de aromáticos totales, olefinas y benceno de las gasolinas regular y superior monitoreadas, donde se puede observar que la mayor desviación es en el contenido de aromáticos totales en gasolina regular y el contenido de olefinas en la gasolina superior, la desviación estándar reportada como menor es el porcentaje en volumen de benceno para ambas gasolinas, el benceno en general tiene menor desviación ya que el método de análisis es el mismo en los tres laboratorios y es realizado en el *petroSpec*, lo que reduce la probabilidad del error humano. El octanaje es analizado por diferentes métodos en los laboratorios independientes y el laboratorio del MEM, aún así de las características evaluadas, el octanaje tiene una desviación estándar pequeña.

En ambos casos para gasolina regular y gasolina superior el método que dio la mayor desviación fue el ASTM D-1319, en superior fue por contenido de olefinas y en regular fue por contenido de aromáticos totales. La desviación estándar muestra la precisión de los datos.

El método ASTM D-1319 utiliza columnas de adsorción empacadas con silica gel, si los empaques se humedecen por dejar la columna preparada mucho tiempo antes de realizar la prueba se pueden obtener resultados anómalos. Otro factor importante es que empaque debe estar distribuido homogéneamente y debidamente sellada la columna. El analista que calcule los porcentajes de saturados, olefinas y aromáticos midiendo las coloraciones debe medir adecuadamente las diferentes zonas, si no lo hace correctamente puede ocasionar variaciones, además la prueba en ambos laboratorios solo se hace una vez por muestra, por lo que no se tienen datos de comparación.

En las figuras 32 a la 41 se encuentra el análisis de porcentaje de error, esto se hizo tomando como dato teórico los resultados obtenidos en el laboratorio del MEM ya que es el ente rector de hidrocarburos en el país, para evaluar cual de los dos laboratorios independientes se apega más a los resultados obtenidos por el MEM. Se obtuvo por el porcentaje de error la exactitud de los datos, tomando al MEM como dato teórico.

De acuerdo con la figura 32 y 33 se observó que el porcentaje de error es menor para la característica de octanaje RON analizado en ambos laboratorios independientes para gasolina regular y superior. El contenido de aromáticos totales y olefinas representan los mayores porcentajes de error.

En las figuras de la 34 a la 37 se observa que al analizar la gasolina regular el octanaje es bastante exacto en ambos laboratorios, teniendo incluso en dos de las muestras el mismo porcentaje de error. El contenido de aromáticos y olefinas es más exacto en el laboratorio A. El contenido de benceno no fue analizado en los dos laboratorios para la muestra proveniente de la importadora 1 ya que el laboratorio A no contaban en ese momento con los instrumentos para realizar el análisis, con los datos obtenidos se observó que el laboratorio más exacto al analizar el porcentaje en volumen de benceno fue el laboratorio B.

Las características de la gasolina superior fueron analizadas en la figuras de la 38 a la 41, el laboratorio B fue más exacto al analizar el octanaje , mientras que el laboratorio A es más exacto en análisis de contenido de aromáticos totales, el laboratorio B es el más exacto en contenido de olefinas y benceno.

Para determinar si las características evaluadas cumplen con los estándares de calidad en octanaje y proponer límites numéricos para el contenido de aromáticos totales, olefinas y benceno se utilizaron los datos recopilados en el periodo de enero a septiembre del año 2006, se examinaron en el presente estudio las muestras que fueron analizadas en el laboratorio del MEM en este periodo, siendo algunas muestras de barcos que arribaron al país en el año 2005 pero debido a diversas causas no fueron analizadas por el MEM en el año 2005 y se realizaron las pruebas de laboratorio en el año 2006. Las gasolinas analizadas en el periodo de enero a septiembre del año 2006 fueron 62 datos de gasolina superior y 44 de gasolina regular.

Es importante que los importadores cumplan con las especificaciones de calidad impuestas por el MEM y enumeradas en la Nómina de Productos, de las características analizadas en el presente estudio el octanaje cuenta con mínimos de calidad necesarios para su comercialización dentro del país. En el caso de la gasolina regular, se necesita que tenga un número de octano RON mínimo de 88 e índice de octanos mínimo de 83. En las figuras 42 y 43 se observa que toda la gasolina regular que se analizó en el país en el periodo de enero a septiembre de 2006 cumplió con los requerimientos mínimos estipulados por la Nómina de Productos Petroleros.

En las figuras 44 y 45 se observa que las gasolinas superior que fueron importadas al país en el periodo de tiempo evaluado no cumplieron todas con los requerimientos mínimos de gasolina superior estipulados por la Nómina de Productos Petroleros que dicta que debe cumplir con un mínimo de 95 octanos RON y mínimo de 89 en índice de octanos. La importadora 4 fue la que ingresó mayor cantidad de gasolina superior al país con inferior calidad que la requerida por la Nómina de Productos Petroleros. El porcentaje de gasolinas que no cumplió con las especificaciones mínimas de octanaje fue de 18%.

En el Ministerio de Energía y Minas el instrumento utilizado para analizar octanaje es el *petroSpec*, el cual puede medir moléculas orgánicas, si la gasolina está aditivada con elevadores de octanaje que contengan metales el aparato no mide el octanaje real. Se necesita un motor para medir el octanaje real de gasolinas con elevadores de octanaje que contengan metales. Algunas de las gasolinas que tienen menor octanaje que el requerido por la Nómina de Productos Petroleros de acuerdo con los análisis realizados en el MEM se puede deber el resultado bajo en octanaje a que el aditivo utilizado por las importadoras contiene partes metálicas. Las importadoras no especifican que tipo de aditivos se le agregan a las gasolinas, por lo que no se puede saber con seguridad si ésta es la causa.

Para las características que no cuentan con un rango numérico en la Nómina de Productos Petroleros como lo son el contenido de aromáticos, olefinas y benceno se hicieron Gráficos de Control para encontrar los rangos en los que se encuentran la mayoría de los datos recopilados, también se hicieron gráficas de control para analizar si se puede cambiar el mínimo de octanaje requerido por la Nómina de Productos Petroleros. Se hicieron análisis por 1, 2 y 3 sigma, escogiendo el que más se adecuara a los datos obtenidos del laboratorio del MEM para la proposición de límites. Las gráficas cuentan con los límites superior e inferior, pero se discute para el caso de octanaje los límites inferiores y para las características de contenido de aromáticos, olefinas y benceno los límites superiores ya que así se requieren por Nómina de Productos Petroleros y especificaciones de calidad de otros países. Las gráficas cuentan con ambos límites si se desea conocer los rangos dentro de los que la gasolina analizada en cada característica se comportó en el periodo de análisis de enero a septiembre del año 2006.

Al analizar los datos del octanaje RON se observó por la figura 46 que se puede subir el límite de esta característica para la gasolina regular actualmente ubicado en 88 octanos mínimos para ser comercializado en el país como gasolina regular. Se puede utilizar un mínimo de 90 octanos RON ya que la mayoría de las gasolinas que fueron importadas al país en el periodo de tiempo analizado cumplió con este límite al ser analizado con 1 sigma.

El número de octano MON no cuenta con un mínimo por Nómina de Productos Petroleros, al realizar la figura de control por 1 sigma de la figura 47 se propone como límite inferior de 80 octanos MON ya que la mayoría de los datos no sobrepasan estos límites.

Por la figura de control de la figura 48 se analizó si se puede elevar el mínimo de calidad requerido para la gasolina regular de índice de octanos, de un valor mínimo actual de 83 a 85, ya que la mayoría de las gasolinas regulares importadas al país fueron superiores a 85 números de octanos.

La característica de contenido de aromáticos totales de gasolina regular se analizó por la figura 49 en la que utilizando 2 sigma se propone que el límite superior sea de 45, si se utiliza 1 sigma se reduce el límite máximo de contenido de aromáticos totales en porcentaje en volumen que se puede proponer a un 38 en porcentaje en volumen. Aunque la mayoría de los datos están por debajo del límite superior calculado con 1 sigma, ya que los cambios se deben hacer gradualmente se propone que el límite máximo sugerido sea de 45 para dar la oportunidad a las importadoras de cumplir con un nuevo límite que no había sido propuesto anteriormente.

En la gráfica de control de la figura 50 se pudo utilizar 1 sigma ya que la mayoría de los datos se comportaron por abajo del límite propuesto de 30 en porcentaje en volumen de contenido de olefinas para la gasolina regular.

Para proponer un límite de control en el contenido en porcentaje en volumen de benceno se utilizó la figura 51 para gasolina regular, en ella se utiliza 1 sigma ya que el límite máximo que se propone cumple con lo propuesto por otros países como Estados Unidos y debido a que la mayoría de los datos se encuentran por debajo del límite máximo de 2.5, no se utilizó 2 sigma porque se encuentra muy alejado el límite inferior de la media.

En la figura 52 se analizó si se podía proponer un nuevo límite inferior para la gasolina superior en función de su octanaje, el mínimo actual es de 95 octanos RON, al realizar los análisis por medio de gráficas de control con 1 sigma se obtuvo que el límite inferior es de 94, si se utilizaba 2 o 3 sigma el límite inferior era menor, por lo que se aplicó 1 sigma. No se propone que se baje el mínimo de octanaje para las gasolinas superior, el límite fue inferior debido a que once de los sesenta y dos datos analizados estuvieron por abajo del mínimo requerido por la Nomenclatura de Productos Petroleros actual.

Por la Nomenclatura de Productos Petroleros no se solicita que la gasolina tenga un mínimo de octanaje MON, en la figura 53 se analizó el rango dentro del cual se encuentran los datos recopilados de los análisis realizados en el MEM, con 1 sigma el límite inferior es de 83 octanos MON.

Para el índice de octanos sí está definido un mínimo por la Nomenclatura de Productos Petroleros, el cual para gasolina superior es actualmente de 89, al analizar los datos con 1 sigma en la gráfica de control 54 se encontró que el límite inferior es el mismo de 89 en índice de octanos.

La característica de contenido de aromáticos sin límite en la Nómina de Productos Petroleros fue analizada de la gasolina superior en la figura 55, utilizando 1 sigma el límite máximo es de 42, si se utiliza 2 sigma el límite es de 48, como se mencionó para la gasolina regular, al introducir un parámetro nuevo se debe recomendar primero un límite que no sea tan estricto y con el cual pueda cumplir la mayoría del producto, si se utiliza un límite máximo de 48 la mayoría de las importadoras pueden cumplir con el y está acorde con las normas de otros países.

La característica de contenido de olefinas, tampoco definida por la Nómina de Productos actual se analizó por la gráfica de control 56, en ella se observa que si se desea un control muy estricto, se debe utilizar 1 sigma con límite superior de 29, pero no todos los datos analizados por el MEM cumplieron con este límite, por lo que se utilizó 2 sigma el cual da un límite superior de 37, con el cual la mayoría de las importadoras cumplió para la gasolina superior importada al país en el periodo de análisis de enero a septiembre de 2006 y cumple con las especificaciones requeridas por otros países.

El porcentaje en volumen de benceno para las gasolinas superior fue analizado en la gráfica de control de la figura 57, en ella se utilizó 1 sigma para definir el límite superior en 2.25, es un buen límite ya que cumple con las especificaciones de otros países y la mayoría de las muestras analizadas por el MEM cumplieron con este límite. No se utilizó 2 sigma debido a que el límite inferior se alejaba demasiado de la media con valores por debajo de cero.

En las figuras 58 a la 60 se analizó para que proporciones de contenido de aromáticos, olefinas y benceno el octanaje es mayor, se utilizaron gráficas de control para proponer límites superiores e inferiores en los cuales se

encuentran los octanajes más altos y bajos. Por la figura 58 se observó que al aumentar la proporción de aromáticos sobre la de olefinas el octanaje es mayor. El límite de proporción con la cual el octanaje es mayor se dio si se tienen 2.7 partes de aromáticos por 1 de olefinas, el octanaje es menor si la proporción es 0.6:1 de aromáticos/olefinas en la gasolina regular.

En la figura 59 se observó que al disminuir las partes de benceno por partes de olefinas el octanaje aumenta. El límite de la proporción de benceno/olefinas en la que el octanaje es mayor es 33.7:1, el octanaje menor se obtuvo si el límite inferior es de 7:1 benceno/olefinas.

La figura 60 se utilizó como proporción mayor a los aromáticos totales ya que estos fueron lo que influenciaron más la elevación del octanaje en la gasolina regular. Se encontró que si la proporción de aromáticos/benceno es de 12.8:1 el octanaje es mayor, mientras que si la proporción es 36.4:1 el octanaje es menor.

La proporción olefinas/aromáticos de gasolinas superior se muestra en la figura 61, si la proporción de olefinas/aromáticos es mayor el octanaje es mayor, con las gráficas de control el límite inferior en el que el octanaje es menor es si la proporción de olefinas/aromáticos es de 0.3:1, el límite superior en el que el octanaje es mayor se da si la proporción olefinas/aromáticos es de 0.9:1.

La figura 62 es para encontrar la proporción olefinas/benceno en la que el octanaje es mayor, el octanaje es mayor si se utiliza una proporción de 52:1 olefinas/benceno, el menor octanaje se obtiene si se utiliza una proporción de 1.32:1 en gasolina superior.

Las figuras 61 y 62 se utilizaron tomando como proporción mayor al contenido de olefinas ya que ésta característica fue la que influenció más la elevación del octanaje que las otras dos en gasolina superior.

En la figura 63 se observa la proporción de aromáticos totales/benceno, se muestra por la línea de tendencia que al aumentar la proporción el octanaje crece, si se utiliza una proporción de aromáticos totales/benceno 88.7:1 el octanaje es mayor, si se utiliza una proporción de 4.35:1 el octanaje es menor.

CONCLUSIONES

1. Los laboratorios independientes usan métodos ASTM para determinar el contenido de aromáticos, olefinas y octanaje, mientras que el laboratorio del MEM usa el método alternativo *petroSpec*.
2. El benceno es analizado por el mismo método alternativo utilizando *petroSpec* en los tres laboratorios que analizan las gasolinas en el país.
3. Todas las gasolinas regulares, que ingresaron al país en el periodo de análisis de enero a septiembre del año 2006, cumplieron con el mínimo de octanaje requerido por la Nómina de Productos Petroleros.
4. El 18% de las gasolinas superior analizadas, en el país en el periodo de enero a septiembre del año 2006, no cumplieron con los valores mínimos de octanaje requeridos por la Nómina de Productos.
5. El parámetro analizado en los dos laboratorios independientes y en laboratorio del MEM con mayor precisión fue el contenido en %vv de benceno, tanto en gasolina regular como gasolina superior.
6. El parámetro analizado con mayor exactitud tomando como dato teórico al MEM fue, en ambos laboratorios, el octanaje RON para gasolinas regular y superior.
7. El método menos exacto y preciso que provocó la mayor dispersión de datos y porcentaje de error en gasolinas regular y superior, fue el ASTM D-1319, utilizado en ambos laboratorios independientes para analizar el contenido de olefinas y aromáticos totales.

8. El laboratorio A al analizar el contenido de aromáticos totales en ambas gasolinas, y el contenido de olefinas de gasolina regular, tuvo mayor exactitud al utilizar los resultados obtenidos en el MEM como dato teórico.
9. El laboratorio B obtuvo mayor exactitud respecto a los resultados obtenidos en el laboratorio del MEM en el análisis de contenido de benceno en ambas gasolinas, octanaje y contenido de olefinas en gasolina superior.
10. El valor mínimo propuesto en octanaje RON de gasolina regular es 90 octanos.
11. El valor mínimo propuesto en octanaje MON de gasolina regular es 80 octanos.
12. El valor mínimo propuesto en índice de octanos, gasolina regular, es 85.
13. El valor máximo propuesto para contenido de aromáticos totales en gasolina regular es 45 %vv.
14. El valor máximo propuesto para contenido de olefinas de gasolina regular es 30 %vv.
15. El valor máximo propuesto para contenido de benceno de gasolina regular es 2.5 %vv.
16. El mínimo propuesto en octanaje RON para gasolina superior es el mismo que ya está en la Norma de Productos Petroleros, 95 octanos RON.
17. El mínimo propuesto en octanaje MON de gasolina superior es 83 octanos.

18. El mínimo propuesto en índice de octanos de gasolina superior se recomienda que siga siendo el mismo de 89.
19. El valor máximo propuesto para contenido de aromáticos totales en gasolina superior es 48 %vv.
20. El valor máximo propuesto para contenido de olefinas en gasolina superior es 37 %vv.
21. El valor máximo propuesto para contenido de benceno en gasolina superior es 2.25 %vv.
22. La proporción de aromáticos/olefinas para obtener mejor octanaje en la gasolina regular es 2.7:1.
23. La proporción de benceno/olefinas para obtener mejor octanaje en la gasolina regular es 33.7:1.
24. La proporción de aromáticos/benceno para obtener mejor octanaje en la gasolina regular es de 12.8:1.
25. La proporción de olefinas/aromáticos para obtener mejor octanaje en la gasolina superior es de 0.9:1.
26. La proporción de olefinas/benceno para obtener mejor octanaje en la gasolina superior es de 52:1.
27. La proporción de aromáticos/benceno para obtener mejor octanaje en la gasolina superior es de 88.7:1.

RECOMENDACIONES

1. Utilizar el mismo método para analizar las características evaluadas en los tres laboratorios y capacitar al personal que realice los análisis.
2. Al determinar octanaje utilizar un motor para obtener el octanaje real en el MEM.
3. Contar con aire acondicionado en laboratorio del Ministerio de Energía y Minas.
4. Analizar las muestras de gasolina al poco tiempo de haber sido ingresado el combustible a Guatemala por parte del laboratorio del MEM.
5. Realizar más de una corrida para determinar el contenido de aromáticos y olefinas por la norma ASTM D-1319, en ambos laboratorios independientes.
6. Realizar un estudio de exactitud y precisión del *petroSpec* para evaluar si se utilizará en los tres laboratorios para el análisis de aromáticos y olefinas, ya que se podría reducir las discrepancias entre valores en los laboratorios y bajar los costos de análisis.
7. Transportar las muestras refrigeradas y almacenarlas en lugares frescos.
8. Normalizar los métodos de análisis, creando normas propias de Guatemala por COGUANOR.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ley de Comercialización de Hidrocarburos, Decreto Ley Número 109-97 y su Reglamento General Acuerdo Gubernativo 522-99. Ministerio de Energía y Minas. Dirección General de Hidrocarburos. Guatemala, Centro América.
2. Nómina de Productos Petroleros con sus Respectiva DeNóminaciones, Características y Especificaciones de Calidad. . Ministerio de Energía y Minas. Dirección General de Hidrocarburos. Guatemala, Centro América.
3. Ministerio de Energía y Minas, Suplemento del XVI aniversario EN BUSCA DEL EQUILIBRIO, julio de 1999
4. Evans. James, “Administración y control de la calidad” Editorial Thomson. Cuarta Edición. México. 2000.
5. PERRY, ROBERT. “Chemical Engineers Handbook” Editorial McGraw-Hill. séptima edición. Estados Unidos de Norteamérica. 1999.
6. Prakash, Chandra. “Use of Higher than 10 volume percent Ethanol/Gasoline Blends In Gasoline Powered Vehicles.” Motor Vehicle Emissions & Fuels Consultant. Canada. 1998.
7. SCHIFTER, ISAAC. LÓPEZ, ESTEBAN. “Usos y Abusos de la Gasolina” Fondo de Cultura Económica. Primera Edición. México 1998.

8. SLOWING, IGOR. "Un texto básico de Orgánica" Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Universidad San Carlos de Guatemala. Ediciones de los Geógrafos.
9. WINGROVE, Alan S. "Química Orgánica" Traducida por Lic. Mei Mei Alicia Chu Pulido. Editorial Mexicana. Primera edición en español. Mexico 1999.

Referencia electrónica

10. Página de Internet de Chevron 2002-2005: www.chevron.com
11. Página de Internet de EPA : www.epa.org
12. Presentación de ENAP, OLADE, Brasilia 25 de abril 2006
13. <http://www.ecoportal.net/content/view/full/25075>
14. <http://www.monografias.com/trabajos14/impacto-ambiental/impacto-ambiental.shtml>
15. <http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part1/>
16. <http://chemistry.about.com/cs/howthingswork/a/aa070401a.htm>
17. <http://science.howstuffworks.com/gasoline2.htm>

18. <http://science.howstuffworks.com/question407.htm>
19. http://www.rutas4wd.com/tips/tip.php?tip_id=9&accion=mostrar
20. <http://tq.educ.ar/tq03028/html/naftas.htm>
21. http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts72.html
22. <http://www.epa.gov/air/espanol/transporte/sinopsis.html>
23. <http://www.epa.gov/mtbe/>
24. <http://www.envtox.ucdavis.edu/CEHS/TOXINS/SPANISH2/Gasoline.htm>
25. <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/002806.htm>
26. http://biblioteca.redescolar.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_10.html
27. <http://www.fim.utp.ac.pa/Revista/vol1/gasolina.html>

APÉNDICE 1

DATOS ORIGINALES

Tabla XV. Datos analizados de gasolina regular en laboratorios independientes y MEM de los embarques monitoreados

Lab	Fecha	Octanaje	Aromáticos	Olefinas	Benceno
	Muestra	RON	Totales % volumen	% volumen	% volumen
A	21/07/2006	88.3	24.6	26.7	1.28
	08/07/2006	89	28.2	34.6	
	04/09/2006	92.4	19.8	24.9	0.8
	09/08/2006	95.5	41.5	18.3	3.73
B	21/07/2006	88	33.1	33.1	1.13
	08/07/2006	89	18.9	29.2	0.83
	08/09/2006	92.4	32.6	35.4	0.75
	09/08/2006	95.4	25.8	9.5	3.68
MEM	21/07/2006	89.2	27.1	22.4	1.09
	08/07/2006	90	17.9	28.2	0.83
	19/09/2006	93.3	21.4	23.1	0.72
	09/08/2006	93.6	44	16.9	3.73

Fuente: Elaboración propia de datos originales

Tabla XVI. Datos analizados de gasolina superior en laboratorios independientes y MEM de los embarques monitoreados

Lab	Fecha Muestra	Octanaje RON	Aromáticos Totales % volumen	Olefinas % volumen	Benceno % volumen
A	28/08/2006	95.5	36.8	17.7	0.44
	20/07/2006	95.2	33.9	33.6	1.79
	08/07/2006	95.6	25.1	39.5	
	09/08/2006	96.3	32.8	25.6	0.99
B	28/08/2006	95.6	39.1	18.3	0.42
	28/08/2006	95	32.8	16.1	1.74
	08/07/2006	95	32	34	1.11
	09/08/2006	95.7	33.9	15.4	0.82
MEM	28/08/2006	96.4	35.2	14.3	0.37
	28/08/2006	95	43.7	18.3	1.61
	08/07/2006	95.2	34.9	26.3	0.71
	09/08/2006	96.1	31.7	19.8	0.77

Fuente: Elaboración propia de datos originales

Tabla XVII. Datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM importadora 1

Fecha toma	Octano RON	Octano MON	Índice octano	Benceno % volumen	Olefinas % volumen	Aromáticos totales % volumen
14/10/2005	96.3	84.7	90.5	2.39	26	38.8
18/01/2006	91.4	81.5	86.5	0.58	17.1	33.1
18/02/2006	96.5	87.2	91.8	1.56	11.7	29.1
15/03/2006	96.5	92	87.4	1.36	10.3	30.3
07/04/2006	89.7	80.8	85.2	0.73	25.8	23.5

Continúa

31/05/2006	94.8	82.6	88.7	1.21	42.5	29
11/07/2006	90	81.7	85.8	0.83	28.2	17.9
14/07/2006	95.8	84.7	90.2	2.29	25.3	36.7
23/12/2005	91.4	82.4	86.9	0.68	20.1	29.4
18/01/2006	88.8	80.8	84.8	1.72	13.8	29.1
20/01/2006	89.5	80.4	85	1.16	21.7	27.3
22/01/2006	91.7	81.3	86.5	4.6	17.2	38.1
06/02/2006	95.1	84	89.5	1.69	18.9	41.5

Fuente: Elaboración propia de datos originales

Tabla XVIII. Datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM importadora 2,3,4

	Fecha toma	Octano RON	Octano MON	Índice octano	Benceno % volumen	Olefinas % volumen	Aromáticos totales % volumen
2	18/02/2006	94.7	82.6	88.7	3.9	24.3	39.6
	06/03/2006	92.3	81.9	87.1	3.41	20.2	36.9
	30/03/2006	94.1	83.2	88.6	3.98	17.5	44.2
	23/05/2006	92.4	83.3	87.8	0.76	20.2	21.9
	11/06/2006	90	80.7	85.4	0.78	19.1	31.3
	21/06/2006	91.7	81.6	86.6	0.76	30	29
	21/07/2006	89.2	80.3	84.8	1.09	22.4	27.1
3	21/11/2005	89.4	80.5	84.9	1.34	28.2	22.2
	23/12/2005	91.5	82.9	87.2	1.27	12.8	33.4
	03/01/2006	93.5	83.6	88.6	2.61	19.7	32.9
	10/01/2006	90.6	82.1	86.3	1.17	21	24.5
	13/01/2006	95.9	85.5	90.7	0.67	9.8	31.3
	15/02/2006	90.3	81.3	85.8	1.12	20.1	29.6

Continúa

	05/03/2006	96.7	86.8	91.8	0.75	9.7	31
	02/04/2006	89	80.37	84.9	0.62	18.8	23.3
	06/05/2006	90.1	81.7	85.9	1.41	24.2	21.2
	29/05/2006	91.7	84	87.8	1.58	0	50.9
	14/06/2006	92.2	81.8	87	1.43	28.1	29.5
	09/07/2006	96.2	84	90.1	2.45	29.1	29.6
	12/07/2006	89.3	81.2	85.3	1.7	20.9	25
	09/08/2006	93.6	82.7	88.1	3.73	16.9	44
	15/08/2006	95	84.1	89.5	1.16	23	26.8
4	07/12/2005	91.8	82	86.9	0.7	26.2	25.1
	18/01/2006	88.8	80.8	84.8	1.75	13.6	29.7
	21/01/2006	94.4	82.4	88.4	0.62	39.5	29.4
	26/01/2006	91.7	81.9	86.8	0.78	26.1	25.2
	14/02/2006	94.6	84.3	89.3	0.17	5.9	38.4
	23/03/2006	89.9	81.5	85.7	0.82	22.5	23
	18/04/2006	93.2	83.2	88.2	2.65	15.7	34.2
	03/07/2006	93.1	83	88	1.02	45.5	15.8
	04/09/2006	93.3	84.4	88.9	0.72	23.1	21.4

Fuente: Elaboración propia de datos originales

Tabla XIX. Datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM importadora 1, 2, 3

	Fecha toma	Octano RON	Octano MON	Índice octano	Benceno % volumen	Olefinas % volumen	Aromáticos totales % volumen
1	14/10/2005	96.3	84.6	90.5	2.41	26.2	38.8
	18/02/2006	96.6	87.2	91.9	1.52	11.5	29.5

Continúa

	04/03/2006	95.9	83.4	89.7	2.26	35.8	35.4
	15/03/2006	96.5	87.3	91.9	1.38	9.9	30.4
	07/04/2006	95.6	83.4	89.5	1.52	35.1	33.6
	31/05/2006	95.2	83.6	89.4	1.06	27	36.6
	11/07/2006	95.2	84.1	89.6	0.71	26.3	34.9
	14/07/2006	95.9	84.8	90.3	2.3	25.3	37
2	18/01/2006	93	83.5	88.3	1.29	20.9	25.7
	20/01/2006	96.9	85.2	91	0.55	18.9	26.5
	20/01/2006	95.5	84.6	90	1.79	15.4	45.1
	20/01/2006	96.9	85.2	91	0.55	18.9	26.5
	06/02/2006	95.2	84	89.6	1.66	18.7	41.9
	18/02/2006	95	82.7	89	4.98	16.6	48.1
	06/03/2006	95	83.3	89	3.56	16.7	46.7
	30/03/2006	95.4	83.6	89.5	4.37	23.9	43.4
	11/06/2006	92.5	82.2	87.3	0.96	19.8	35.9
	19/06/2006	96.7	86.5	91.6	0.84	14.1	33.4
	21/06/2006	96.2	84.6	90.4	0.57	24.2	28.8
	21/06/2006	96.2	84.6	90.4	0.57	24.2	28.8
	21/07/2006	95	84.2	89.6	1.61	18.3	43.7
3	03/01/2006	102.1	89.4	95.4	0.21	27.4	26.7
	03/01/2006	101.6	89.2	95.6	0.23	28.3	26.1
	10/01/2006	95.7	85.4	90.6	1.34	19.3	28.8
	13/01/2006	95.7	85.4	90.6	0.68	9.8	31.2
	13/01/2006	95.7	85.4	90.6	0.68	9.8	31.2
	15/02/2006	95.7	84.4	90	0.66	23.2	34.6
	16/02/2006	94.5	84.2	89.2	0.17	5.8	38.6
	03/03/2006	96.4	84.1	90.3	1.26	33.4	36.3

Fuente: Elaboración propia de datos originales

Tabla XX. Datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM
importadora 3,4

	Fecha toma	Octano RON	Octano MON	Índice octano	Benceno % volumen	Olefinas % volumen	Aromáticos totales % volumen
3	05/03/2006	104.4	88.8	94.6	0.38	16.4	36.2
	05/03/2006	96.3	86.6	91.4	0.76	9.5	30.6
	07/03/2006	101.1	89.1	95.1	0.35	20.9	33.3
	07/03/2006	100.5	88.8	94.7	0.41	17.3	36.4
	20/03/2006	95.6	83.4	89.5	2.79	30.8	38.2
	02/04/2006	95	84.3	89.6	0.77	13.3	34.8
	19/04/2006	94.9	81.5	88.2	0.77	31.5	41.5
	29/05/2006	97	85	91.3	0.84	22.4	33
	14/06/2006	95	84.1	89.5	1.58	21.5	35.6
	03/07/2006	95.8	83.6	89.7	1.69	34.6	35
	09/07/2006	96.1	83.9	90	2.44	29	29.7
	12/07/2006	95.7	84.8	90.3	2.21	25.1	36.2
	12/07/2006	101.2	90	95.6	0.24	25.6	20.9
	13/07/2006	99.2	88.7	93.9	0.83	11.7	42.4
	09/08/2006	96.1	84.8	90.4	0.77	19.8	31.7
21/08/2006	95	84.1	89.5	1.16	23.3	26.6	
4	21/01/2006	94	82.3	88.2	0.65	38.3	28.2
	26/01/2006	94.4	83.6	89	0.76	23.1	24.4
	14/02/2006	94.6	84.3	89.3	0.17	5.9	38.4
	23/03/2006	91.4	82	86.7	0.75	25.4	25.1
	18/04/2006	94.9	81.5	88.2	0.75	31.5	41.8
	03/07/2006	91.9	83	87.5	1.76	13.9	44
	29/08/2006	96.4	85.4	90.9	0.37	14.3	35.2

Fuente: Elaboración propia de datos originales

APÉNDICE 2

MUESTRA DE CÁLCULO

1. Media de datos recopilados

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

donde:

\bar{x} = media

X= datos

n= número de datos

Ejemplo:

De datos originales tabla XVI octanaje RON de la compañía 2 analizado en los 3 laboratorios, calcular el promedio.

$$\bar{x} = \frac{95.5 + 95.2 + 95.6}{3} = 95.1$$

Se calculó de la misma manera las medias para los demás datos.

2. Desviación estándar precisión

$$\sigma = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}$$

donde:

σ = desviación estándar

x= datos

\bar{x} = media

n= número de datos

Ejemplo:

De datos originales tabla XVI octanaje RON analizado en los 3 laboratorios, calcular la desviación estándar de la compañía 2.

$$\sigma = \frac{(95.5-95.1)^2 + (95.2-95.1)^2 + (95.6-95.1)^2}{12} = 0.1155$$

Se calculó de la misma manera la desviación estándar para los demás datos.

3. Porcentaje de error para determinar exactitud

$$\%Error = \frac{|\text{Dato teórico} - \text{Dato experimental}|}{\text{Dato teórico}} * 100$$

Donde:

Dato teórico= resultado de análisis realizado en MEM

Dato experimental = resultado de análisis realizado en laboratorios independientes A y B

Ejemplo:

De la tabla XV calcular el porcentaje de error de octanaje analizado en laboratorio A.

$$\%Error = \frac{|89.2-88.3|}{89.2} * 100 = 1.01 \%$$

Se calculó de la misma manera el porcentaje de error para los demás datos

4. Límites de gráficas de control 1 sigma

$$Lsp = \bar{x} + \sigma$$

$$Linf = \bar{x} - \sigma$$

Donde:

Lsp= límite superior

Linf= límite inferior

\bar{x} = media

σ = desviación estándar

Ejemplo:

Para los datos de las tablas XVII y XVIII calcular los límites inferior y superior de octanaje RON utilizando 1 sigma.

$$Lsp = 92.5 + 2.5 = 95$$

$$Linf = 92.5 - 2.5 = 90$$

Se calcularon de la misma manera los límites superior e inferior para los demás datos con 1 sigma.

5. Límites de gráficas de control 2 sigma

$$Lsp = \bar{x} + 2 \sigma$$

$$Linf = \bar{x} - 2 \sigma$$

Donde:

Lsp= límite superior

Linf= límite inferior

\bar{x} = media

σ = desviación estándar

Ejemplo:

Para los datos de las tablas XVII y XVIII calcular los límites inferior y superior de octanaje RON utilizando 1 sigma

$$Lsp = 92.5 + 2(2.5) = 97.5$$

$$Linf = 92.5 - 2(2.5) = 87.5$$

Se calcularon de la misma manera los límites superior e inferior para los demás datos con 2 sigma.

6. Proporciones de las características evaluadas

$$\text{Proporción Aromáticos/Olefinas} = \frac{\text{Contenido Aromáticos Totales}}{\text{Contenido Olefinas}}$$

Donde:

Proporción Aromáticos/Olefinas= proporción de Aromáticos por 1 parte de olefinas

Contenido Aromáticos Totales= % volumen de aromáticos totales

Contenido Olefinas= % volumen de olefinas

Ejemplo:

Para los datos de las tablas XVII calcular la proporción de Aromáticos/Olefinas del primer análisis de los datos del MEM.

$$\text{Proporción Aromáticos/Olefinas} = \frac{38.8}{26} = 1.5$$

Se calcularon de la misma manera las proporciones para los demás datos.

APÉNDICE 3

DATOS CALCULADOS

Tabla XXI. Desviación estándar de datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM y laboratorios A y B

Importadora	Octanaje RON	Aromáticos Totales	Olefinas	Benceno
1	0.3055	5.0342	6.6305	0.2828
2	0.1155	6.0008	9.5322	0.0929
3	0.3055	1.1000	5.1160	0.1153
4	0.4933	1.9604	2.1572	0.0361

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo

Tabla XXII. Desviación estándar de datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM y laboratorios A y B

Importadora	Octanaje RON	Aromáticos Totales	Olefinas	Benceno
1	0.5774	5.6801	3.4429	0.0000
2	0.6245	4.3684	5.3842	0.1002
3	1.0693	9.8656	4.7286	0.0289
4	0.5196	6.9742	6.6430	0.0404

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo

Tabla XXIII. Porcentaje de error de datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM y laboratorios A y B

Importadora	Lab	Octanaje	Aromáticos	Olefinas	Benceno
1	A	1.11	57.54	22.70	
1	B	1.11	5.59	3.55	0.00
2	A	1.01	9.23	19.20	17.43
2	B	1.35	22.14	47.77	3.67
3	A	2.03	5.68	8.28	0.00
3	B	1.92	41.36	43.79	1.34
4	A	0.96	7.48	7.79	11.11
4	B	0.96	52.34	53.25	4.17

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo

Tabla XXIV. Porcentaje de error de datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM y laboratorios A y B

Importadora	Lab	Octanaje	Aromáticos	Olefinas	Benceno
1	A	0.42	28.08	50.19	
1	B	0.21	8.31	29.28	56.34
2	A	0.21	22.43	83.61	11.18
2	B	0.00	24.94	12.02	8.07
3	A	0.21	3.47	29.29	28.57
3	B	0.42	6.94	22.22	6.49
4	A	0.93	4.55	23.78	18.92
4	B	0.83	11.08	27.97	13.51

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

Tabla XXV. **Media, desviación estándar, límites superior e inferior utilizando 1 y 2 sigma de datos analizados de gasolina regular en laboratorios MEM**

	Octanaje RON	Octanaje MON	Índice octano	Aromáticos totales	Olefinas	Benceno
\bar{x}	92.45	82.81	87.47	30.25	21.69	1.54
σ	2.48	2.23	1.99	7.33	8.16	1.01
Lsp 2 sigma	97.41	87.27	91.45	44.91	38.02	3.56
Linf 2 sigma	87.48	78.35	83.49	15.60	5.36	-0.48
Lsp 1 sigma	95	85.04	89.46	37.58	29.85	2.5
Linf 1 sigma	90	80	85	22.93	13.53	0.53

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

Tabla XXVI. **Media, desviación estándar, límites superior e inferior utilizando 1 y 2 sigma de datos analizados de gasolina superior en laboratorios MEM**

	Octanaje RON	Octanaje MON	Índice octano	Aromáticos totales	Olefinas	Benceno
\bar{x}	96.07	84.90	90.44	35.02	20.36	1.26
σ	2.26	1.94	1.94	6.71	8.26	0.97
Lsp 2 sigma	100.60	88.77	94.31	48.45	36.88	3.21
Linf 2 sigma	91.55	81.02	86.57	21.59	3.83	-0.68
Lsp 1 sigma	98.34	86.84	92.38	41.73	28.62	2.24

Continúa

Linf						
1 sigma	94	83	89	28.30	12.10	0.29

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

Tabla XXVII. **Proporciones de datos analizados de gasolina regular**

Aromáticos/Olefinas	Benceno/Olefinas	Aromáticos/Benceno
2.11	8.02	16.92
2.18	7.77	16.97
1.24	30.32	37.58
1.21	20.55	24.86
1.20	12.29	14.71
0.79	21.04	16.57
1.26	18.71	23.53
0.91	35.34	32.19
1.02	27.44	28.05
0.63	33.98	21.57
1.64	24.49	40.13
0.88	17.16	15.04
1.47	17.95	26.43
1.17	17.95	20.94
1.94	29.48	57.07
1.46	29.56	43.24
2.61	10.08	26.30
2.22	3.74	8.28
0.97	39.47	38.16
0.97	33.46	32.31
0.96	37.43	35.86
1.05	19.65	20.63
1.83	5.92	10.82
1.08	26.58	28.82
0.35	44.61	15.49

Continúa

2.18	5.92	12.91
0.93	32.08	29.72
1.67	7.55	12.61
2.60	4.53	11.80
2.53	4.40	11.11
0.74	63.71	47.42
6.51	34.71	225.88
1.63	6.23	10.15
0.68	35.12	23.97
1.17	19.83	23.10
2.20	11.18	24.56
1.45	11.05	16.03
3.19	14.63	46.72
1.02	11.88	12.08
1.49	10.88	16.23
2.49	7.50	18.65
2.94	7.57	22.28
3.20	12.93	41.33

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

Tabla XXVIII. **Proporciones de datos analizados de gasolina superior**

Olefinas/Aromáticos	Olefinas/Benceno	Aromáticos/Benceno
1.01	33.87	33.47
0.32	7.90	25.00
0.55	20.63	37.40
0.81	16.20	19.92
1.36	58.92	43.38
0.95	30.39	32.11
0.15	34.12	227.06
0.15	34.71	225.88
0.95	34.18	35.82
0.76	40.91	53.90

Continúa

0.37	15.00	40.18
0.35	3.33	9.66
0.36	4.69	13.12
0.42	11.37	27.14
0.38	17.27	45.19
0.60	13.61	22.53
0.88	20.09	22.93
0.74	25.47	34.53
0.75	37.04	49.15
0.45	11.27	25.24
0.55	5.47	9.93
0.20	3.77	18.72
0.44	8.39	19.15
0.14	3.28	22.91
0.34	8.60	25.20
0.13	5.48	41.13
1.04	23.09	22.11
0.81	11.04	13.69
0.67	14.40	21.49
0.31	14.41	45.88
0.31	14.41	45.88
0.67	35.15	52.42
0.69	11.36	16.38
0.99	20.47	20.71
1.01	15.84	15.66
0.68	11.00	16.09
0.71	17.81	25.16
0.71	17.74	25.16
0.98	11.89	12.17
0.29	19.57	67.83
0.29	19.57	67.83
0.68	10.87	16.10

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

Tabla XXIX. **Proporciones de datos analizados de gasolina superior**
continuación tabla anterior

Olefinas/Aromáticos	Olefinas/Benceno	Aromáticos/Benceno
0.31	12.50	40.26
0.92	26.51	28.81
0.41	38.65	95.14
0.33	7.17	22.03
0.39	7.57	19.41
0.42	16.79	39.76
0.71	34.36	48.18
0.71	34.36	48.18
0.68	26.67	39.29
0.28	14.10	51.08
0.48	42.20	88.78
0.63	59.71	95.14
1.22	106.67	87.08
1.08	123.04	113.48
1.03	130.48	127.14
0.45	43.16	95.26

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

Tabla XXX. **Media, desviación estándar, límites superior e inferior**
utilizando 1 y 2 sigma de proporciones para gasolina regular

	Aromáticos/Olefinas	Benceno/Olefinas	Aromáticos/Benceno
\bar{x}	1.55	20.00	24.60
σ	0.73	13.30	11.81
Lsp 2 sigma	3.02	46.59	48.22

Continúa

Linf 2 sigma	0.09	-6.59	0.98
Lsp 1 sigma	2.28	33.30	36.41
Linf 1 sigma	0.82	6.70	12.79

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

Tabla XXXI. Media, desviación estándar, límites superior e inferior utilizando 1 y 2 sigma de proporciones para gasolina superior

	Olefinas/Aromáticos	Olefinas/Benceno	Aromáticos/Benceno
\bar{x}	0.61	26.63	46.49
Σ	0.29	25.31	42.13
Lsp 2 sigma	1.20	77.25	130.76
Linf 2 sigma	0.03	-23.98	-37.78
Lsp 1 sigma	0.91	51.94	88.62
Linf 1 sigma	0.32	1.32	4.35

Fuente: Elaborado a partir de muestra de cálculo y datos originales

APÉNDICE 4

ANÁLISIS DE ERROR

En las gráficas de control se propusieron nuevos límites los cuales no todos los datos analizados cumplen con estos límites, por lo que se realizó un análisis para observar el porcentaje de datos que cumplen con los límites propuestos.

Tabla XXXII. **Datos que cumplen con los límites propuestos de gasolina regular**

Límite	Figura	Datos que cumplen	% Datos que cumplen con límite
Octanaje RON mínimo	46	35	79.55
Octanaje MON mínimo	47	44	100
Índice octano mínimo	48	39	88.64
Lsp 2 sigma Aromáticos Totales máximos	49	43	97.73
Lsp 1sigma Aromáticos Totales máximos	49	36	81.82
LSP 1sigma Olefinas máximas	50	40	90.91
LSP 1sigma Benceno máximo	51	37	84.10

Fuente: Elaborado a partir de datos calculados

Tabla XXXIII. Datos que cumplen con los límites propuestos de gasolina superior

Límite	Figura	Datos que cumplen	% Datos que cumplen con límite
Octanaje RON mínimo	52	58	93.55
Octanaje MON mínimo	53	56	90.32
Índice octano mínimo	54	55	88.71
Lsp 2 sigma Aromáticos Totales máximos	55	62	100
Lsp 1sigma Aromáticos Totales máximos	55	51	82.26
LSP 2sigma Olefinas máximas	56	61	98.39
LSP 1sigma Olefinas máximas	56	53	85.48
LSP 1sigma Benceno máximo	57	53	85.48

Fuente: Elaborado a partir de datos calculados

APÉNDICE 5

GRÁFICA DE SEIS SIXMA

La grafica de Seis Sigma es utilizada para demostrar el nivel de defectos registrados durante el proceso de variación y la media que se obtiene. En la gráfica se muestra que el proceso de variación está situado en el lugar de la media, siendo el lugar donde el proceso estará cambiando en pequeña escala. El objetivo del 6σ es obtener la menor cantidad de defectos.

La media es el indicador que permite conocer el punto central del proceso de variación, que indica que en cero variación no se presenta alguna alteración del proceso. Este es el proceso que representa la calidad de cualquier actividad a realizar.

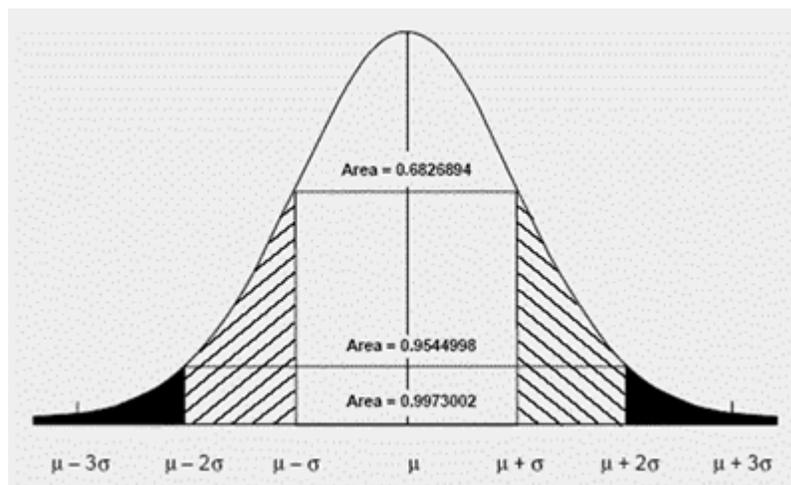
Los niveles de mejora del Seis Sigma, indican el porcentaje de error de un proceso. Los procesos son evaluados en base a criterios que se representan en niveles, desde el nivel 1σ al nivel 6σ , obteniéndose la distribución de datos y los porcentajes de error en la gráfica.

El valor de Seis Sigma sirve como parámetro de comparación común entre compañías iguales o diferentes e inclusive entre los mismos departamentos de una empresa.

La mayor parte de los criterios de evaluación están estandarizados internacionalmente, sólo algunos se pueden modificar de acuerdo a la relación proveedor-cliente. El área bajo la curva indica los niveles y valores, con porcentajes de confiabilidad diferentes, que van desde 68.27 % (nivel 1) hasta 99.999943% (nivel 6). El área bajo la curva comprende el valor de la

media de los datos y las desviaciones hacia la izquierda y derecha que dependen del nivel de confiabilidad (procesos de variación), donde están distribuidos los datos.

Figura 70. **Campana de probabilidades de limites de gráficas de control**



Fuente: Referencia Bibliográfica 4

La representación gráfica de la distribución normal de los datos es analizada y en base a ella se obtienen los resultados del proceso y tomar las decisiones adecuadas para las mejoras y contramejoras de dichos procesos.

Al utilizar sigma 1 se lleva un control más estricto y se utilizan límites más restringidos, lo que hace que los niveles de confiabilidad sean más bajos, pero si se logra tener sigma 1 y que la mayoría de los datos se ajusten a estos límites, se tendrá un proceso mejor controlado.

APÉNDICE 6

NÓMINA DE PRODUCTOS PETROLEROS GASOLINA REGULAR

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	METODO ARBITRO	METODOS ALTERNATIVOS	VALORES
Aditivos	-----	-----		Reportar ⁽³⁾
Color	-----	Visual.		Anaranjado
Contenido de Plomo ^(b)	g Pb/L	D-3237	D-3341 D-5059	0,013 máx.
Corrosión tira de cobre, 3 h, 50°C	-----	D-130		No.1 máx.
Estabilidad a la oxidación, Tiempo de descomposición	Minutos	D-525		240 mín.
Contenido de azufre total	% masa	D-2622	D-1266 D-4294 D-5453	0,10 máx.
Prueba Doctor o Azufre Mercaptano	-----	D-4952 D-3227		Negativa 0,003 máx.
Presión de vapor REID a 37,8 °C	kPa (psi)	D-323	D-4953	69 (10) máx.
Gravedad API a 15,56 °C (60 °F) o Densidad a 15°C	%API kg/m ³	D-287 D-1298	D-4052	Reportar
Gomas existentes (lavado con solvente)	mg/100 mL	D-381		4 máx.
Destilación:				
10% recuperados	°C	D-86		65 máx.
50% recuperados	°C			77min – 121max
90% recuperados	°C			190 máx.
Punto final de ebullición	°C			225 máx.
Residuo	% volumen			2 máx.
Número de octanos:				
RON	-----	D-2699	PetroSpec	88,0 mín
Índice de Octano (RON + MON)/2 ^(c)	-----	D-2699 y D-2700		83,0 mín
Contenido de Aromáticos	% volumen	D-1319	D-4420 D-5580 PetroSpec	Reportar ^(d)
Contenido de Olefinas	% volumen	D-1319	PetroSpec	Reportar ^(d)
Contenido de Benceno	% volumen	D-3606	D-5580 D-6277	Reportar ^(d)
Oxígeno	% volumen	D-4815	D-5845	Reportar ^(d)

^(a) La información que se deberá presentar para cada aditivo que se agregó a este producto es la siguiente:

- Hoja de Datos de Seguridad del Material ("Material Safety Data Sheet")
- Proporción agregada del aditivo (mezcla)
- Propiedad del producto que el aditivo genera o mejora en el mismo, ejemplo: antiespumante, antioxidante, detergente, etc.

Si se mantiene la fuente de suministro, la información se deberá proporcionar únicamente una vez, pero debe informar a la Dirección General de Hidrocarburos, cada vez que este cambia de aditivo y también cuando se cambia de la fuente de suministro.

^(b) El método ASTM D 4814 Numeral X 3.2.1, establece que el valor máximo de plomo es de 0,013 g Pb/L (0,05 g Pb/gal) y el valor máximo del fósforo es de 0,0013 g P/L (0,006 g P/gal). (ver método ASTM D 3231).

^(c) El análisis del índice de octano se realizará al menos una vez cada 3 (tres) meses.

^(d) Reportar indicando el resultado obtenido de acuerdo al método, por un periodo de un año y evaluar en los siguientes tres meses, con el propósito de definir si se mantiene reportar o se define un valor numérico.

NÓMINA DE PRODUCTOS PETROLEROS GASOLINA SUPERIOR

CARACTERÍSTICA	UNIDADES	METODO ARBITRO	METODO ALTERNATIVO	VALORES
Aditivos	-----	-----		Reportar ^(a)
Color	-----	Visual.		Rojo
Contenido de Plomo ^(b)	g Pb/L	D-3237	D-3341 D-5059	0,013 máx.
Corrosión tira de cobre, 3 h, 50°C	-----	D-130		No.1 máx.
Estabilidad a la oxidación, Tiempo de descomposición	Minutos	D-525		240 min.
Contenido de azufre total.	% masa	D-2622	D-1266 D-4294 D-5453	0,10 máx.
Prueba Doctor o Azufre Mercaptano	----- % masa	D-4952 D-3227		Negativa 0,003 máx.
Presión de vapor REID a 37,8 °C	kPa (psi)	D-323	D-4953	69 (10) máx.
Gravedad API a 15,56 °C (60 °F)	°API	D-287	D-1298	Reportar
Densidad a 15°C	kg/m ³	D-1298		Reportar
Gomas existentes (lavado con solvente)	mg/100 mL	D-381		4 máx.
Destilación:				
10% recuperados	°C			65 máx.
50% recuperados	°C			77 min – 121 max
90% recuperados	°C			190 máx.
Punto final de ebullición	°C	D-86		225 máx.
Residuo	% volumen			2 máx.
Número de octanos:				
RON	-----	D-2699	PetroSpec	95,0 min.
Índice de Octano (RON + MON)/2 ^(c)	-----	D-2699 y D-2700		89,0 min.
Contenido de Aromáticos	% volumen	D-1319	D-4420 PetroSpec	Reportar ^(d)
Contenido de Olefinas	% volumen	D-1319	PetroSpec	Reportar ^(d)
Contenido de Benceno	% volumen	D-3606	D-5580 D-6277	Reportar ^(d)
Oxígeno	% volumen	D-4815	D-5845	Reportar ^(d)

^(a) La información que se deberá presentar para cada aditivo que se agregó a este producto es la siguiente:

- Hoja de Datos de Seguridad del Material ("Material Safety Data Sheet")
- Proporción agregada del aditivo (mezcla)
- Propiedad del producto que el aditivo genera o mejora en el mismo, ejemplo: antiespumante, antioxidante, detergente, etc.

Si se mantiene la fuente de suministro, la información se deberá proporcionar únicamente una vez, pero debe informar a la Dirección General de Hidrocarburos, cada vez que éste cambia de aditivo y también cuando se cambia de la fuente de suministro.

^(b) El método ASTM D 4814 Numeral X 3.2.1, establece que el valor máximo de plomo es de 0,013 g Pb/L (0,05 g Pb/gal) y el valor máximo del fósforo es de 0,0013 g P/L (0,005 g P/gal). (ver método ASTM D 3231).

^(c) El análisis del Índice de octano se realizará al menos una vez cada 3 (tres) meses.

^(d) Reportar indicando el resultado obtenido de acuerdo al método, por un período de un año y evaluar en los siguientes tres meses, con el propósito de definir si se mantiene reportar o se define un valor numérico.