

Determinación del índice de octano de la gasolina por RMN

R. GRA, O. GALUP Y M. ANTUCH

*Laboratorio de RMN del Centro Nacional de Investigaciones Científicas
y Dpto. PTC del Centro de Investigaciones Químicas,
Ciudad de La Habana, Cuba*

Recibido: 24 de diciembre de 1982

Recibido: 12 de septiembre de 1983

ABSTRACT. The determination of the octane number of gasoline is carried out by means of a calibrated engine. The method is the main method for the determination of this parameter, although it is slowly and costly. In the present work ^1H nuclear magnetic resonance is used for the determination of the octane number. In NMR the aromatic, olefinic and alifatic protons appear in different regions of the spectra. The relation of the intensities for the aromatic protons/alifatic protons was correlated with the octane number obtained in an engine. The excellent correlation obtained speaks in favor of this method as a fast way of evaluating the octane number.

RESUMEN. La determinación del índice de octano empleando motores de ensayo es el método más exacto para el cálculo de dicho parámetro. Sin embargo, dicho método resulta algo lento y costoso sobre todo cuando se deben procesar volúmenes considerables de muestras, como sucede en los casos en que se realizan corridas de prueba o investigaciones sobre la influencia de distintos factores sobre el proceso de obtención de la gasolina. En el presente trabajo se emplea la resonancia magnética nuclear de ^1H para calcular el número de octano. Por RMN los valores de los desplazamientos químicos de los protones aromáticos, olefínicos y alifáticos se diferencian claramente por lo que las relaciones de intensidades entre dichos protones pueden ser utilizadas para determinar dicho índice. De los resultados obtenidos se observó que existe una excelente correlación entre el número de octano y la relación de intensidades: protones aromáticos/protones alifáticos.

INTRODUCCION

El ensayo de la tendencia a la detonancia de un carburante, se lleva a cabo por comparación en un motor de ensayo normalizado, bajo condiciones de detonancia cuidadosamente definidas con mezclas de los tipos primarios (o de los tipos secundarios ya comparados con los primarios) hasta que se obtiene una igualación satisfactoria. Una gasolina que bajo las condiciones definidas, se iguala con una mezcla de 20 % de n-heptano y el 80 % de iso octano, tiene por definición un índice de octano¹ de 80.

La determinación del índice de octano empleando motores de ensayo, es el método más exacto para el cálculo de dicho parámetro. Sin embargo, dicho método resulta algo lento y costoso sobre todo cuando se deben procesar volúmenes considerables de muestras, como sucede en los casos en que se realizan corridas de prueba o investigaciones sobre la influencia de distintos factores sobre el proceso de obtención de la gasolina.

Existen alternativas para la realización de los análisis. Una de ellas es la cromatografía gaseosa con el empleo de columnas capilares.

En dicho método, el cromatograma se divide en varias zonas y las relaciones de intensidades entre los picos de las distintas zonas sirve para calcular el índice de octano.

En el presente trabajo, se emplea la resonancia magnética nuclear de ^1H para calcular el número de octano.

Por RMN los valores de los desplazamientos químicos de los protones aromáticos, olefínicos y alifáticos se diferencian claramente^{2,3} por lo que las relaciones de intensidades de dichos protones pueden ser utilizadas para determinar el número de octano.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon nueve soluciones de distinto índice de octano, mezclando una gasolina de alto octanaje (reformada) con otra de bajo octanaje (alimentación al reformador).

El índice de octano de las soluciones así obtenidas se determinó por el método de comparación en un motor de ensayo¹ en la refinería "Nico López", los valores obtenidos para el número de octano abarcan desde 52,5 hasta 85,5 para las soluciones patrones.

Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Hitachi H-60. Las intensidades de los picos se determinaron por integración directa en el equipo: para cada grupo de señales la integral se corrió 10 veces, informándose luego los valores promedios.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestra un espectro de RMN típico de una gasolina. En dicho espectro las señales que aparecen entre $\delta = 6,5$ y $7,5$ ppm corresponden a los protones aromáticos, las señales entre 2 y $2,8$ ppm a las de los protones alifáticos de grupos CH_3 y CH_2 enlazados a anillos aromáticos y de $\delta = 1,7$ a 2 ppm aparecen el resto de los protones alifáticos.

En la figura 2 se muestra como va creciendo el grupo de señales correspondientes a los protones aromáticos a medida que va aumentando el índice de octano de la gasolina.

En la Tabla I se muestran los valores empleados en la correlación de índice de octano vs la relación de intensidades: protones aromáticos/protones alifáticos. Dicha correlación se muestra en la figura 3; el coeficiente de correlación obtenido fue de 0,996.

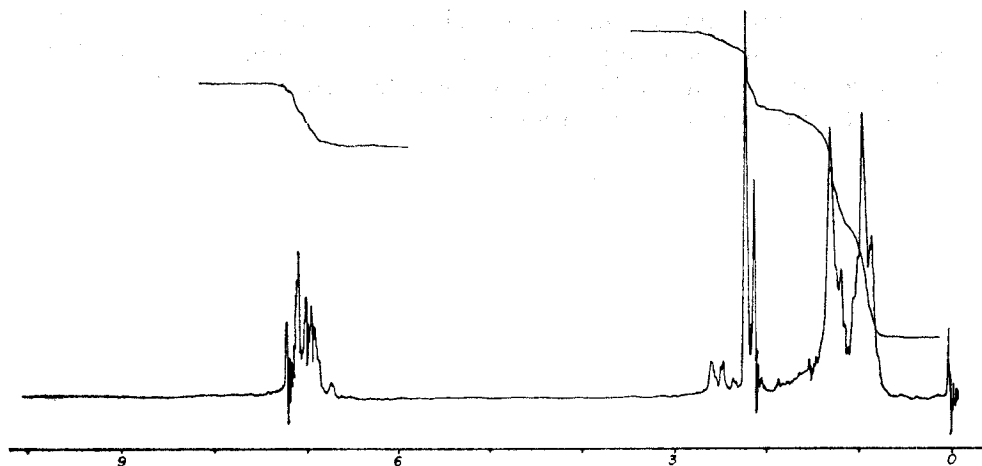


Fig. 1. Espectro de gasolina normal

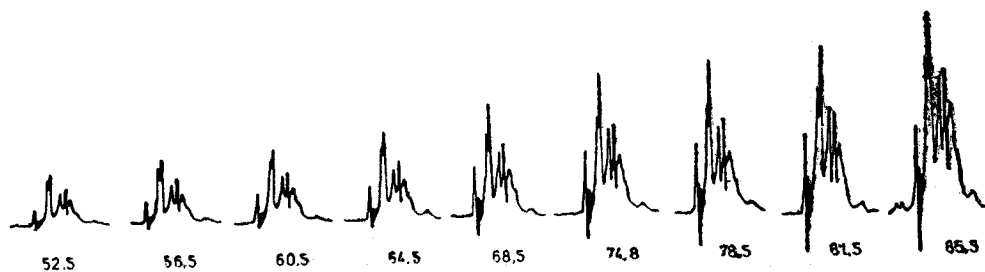


Fig. 2. Crecimiento del grupo de señales de los protones aromáticos con el aumento del octanaje

Como se aprecia en la figura 3 existe una excelente correlación entre el índice de octano medido en el motor y la relación de intensidades entre los protones aromáticos y alifáticos. Esto se explica, por el hecho de que la gasolina empleada es de reformación catalítica y por tanto contiene, fundamentalmente, compuestos aromáticos y alifáticos, siendo la concentración de olefinas despreciables⁴.

Se debe señalar, sin embargo, que el método de determinación del índice de octano por RMN debe emplearse con cautela, ya que al variar las condiciones del proceso de formación de la gasolina (temperatura, presión, tiempo de contacto con el catalizador, etc.) debe variar también la relación de los distintos compuestos aromáticos entre sí, así como la

de los alifáticos. El número de octano de los distintos compuestos aromáticos es distinto, por ejemplo, para el benceno oscila entre 91 y 99 en dependencia del método empleado y para el propilbenceno⁵ entre 124 y 129; por lo cual al variar las condiciones del proceso se debe obtener nuevamente una curva de calibración.

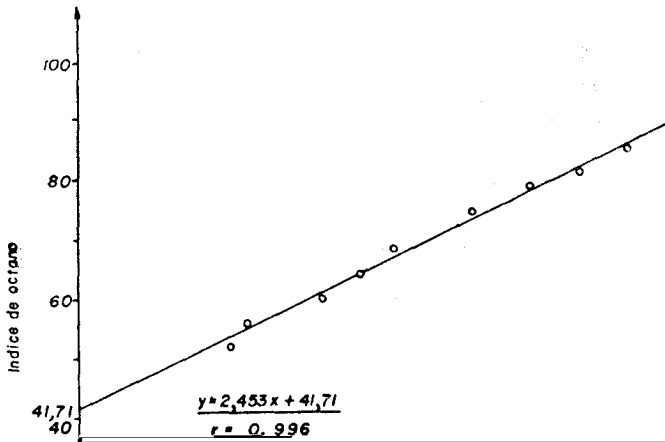


TABLA I

Valores empleados en la correlación índice de octano vs relación de intensidades protones aromáticos/protones alifáticos

| Índice de octano | Relación de intensidades |
|------------------|--------------------------|
| 52,5 | 5,0 ± 0,4 |
| 56,5 | 5,6 ± 0,5 |
| 60,5 | 8,0 ± 0,5 |
| 64,5 | 9,3 ± 0,4 |
| 68,5 | 10,4 ± 0,5 |
| 74,8 | 13,0 ± 1,1 |
| 78,5 | 14,9 ± 0,5 |
| 81,5 | 16,5 ± 0,6 |
| 85,5 | 18,1 ± 0,4 |

RECONOCIMIENTOS

Queremos agradecer el apoyo prestado por los compañeros del Laboratorio de la refinería "Nico López" en la realización del presente trabajo, especialmente a la compañera Nereyda Rodríguez.

REFERENCIAS

1. GRUSE W. A. Y STEVENS D. R. Tecnología del Petróleo. 502. Ed. Omega S. A. Barcelona, 1964.
2. ABRAHAN R. J. AND LOFTUS P. Proton and Carbono 13 NMR Spectroscopy an Integrated Approach. 17. ed. Heyden and Sow. London, 1978.
3. EMSLEY J. W., FEENEY J. AND SUTCLIFFE L. H. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 750. ed. Pergamon, 1968.
4. GRUSE W. A. Y STEVENS D. R. Tecnología Química del Petróleo. 500. ed. Omega S. A. Barcelona, 1964.
5. GRUSE W. A. Y STEVENS D. R. Tecnología Química del Petróleo. 498. ed. Omega S. A. Barcelona 1966.