

**ELABORACIÓN DE CURVAS DE DESTILACIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS
PERTENECIENTES A LA SUB-CUENCA NEIVA: MÉTODO ASTM D86-04**



SHIRLEY ZAMARA VARGAS FERNÁNDEZ

JOSÉ AVELINO OLAYA GARAY

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA PETRÓLEOS
NEIVA
2012**

**ELABORACIÓN DE CURVAS DE DESTILACIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS
PERTENECIENTES A LA SUB-CUENCA NEIVA: MÉTODO ASTM D86-04**

SHIRLEY ZAMARA VARGAS FERNÁNDEZ

JOSÉ AVELINO OLAYA GARAY

**Proyecto de Grado para optar por el Título de
Ingeniero de Petróleos**

Director(a) del Proyecto:

Esp. Ing. Petróleos. Haydee Morales Mondragón

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA PETRÓLEOS
NEIVA
2012**

Nota de aceptación:

**Ing. Ricardo Parra Pinzón
Jurado**

**Ing. Alfonso Ortiz Sánchez
Jurado**

Neiva, Agosto de 2012

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
INTRODUCCIÓN	11
1. QUÍMICA DEL PETRÓLEO CRUDO	12
1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS SEGÚN SU BASE	15
1.1.1. Clasificación en América	15
1.1.2. Clasificación en Europa, Asia y otras regiones del mundo	16
1.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PETRÓLEO SEGÚN SU BASE	17
1.2.1. Base Parafínica	17
1.2.2. Base Nafténica	18
1.2.3. Base Aromática	19
1.3. DERIVADOS DEL PETRÓLEO	19
1.3.1. Nafta	22
1.3.1.1. Nafta ligera	22
1.3.1.2. Nafta pesada	22
1.3.2. Gasolina	23
1.3.3. Queroseno	23
1.3.4. Combustóleo	24
1.3.5. Gasóleo	24
1.3.6. Residuo atmosférico	24
1.3.7. Fracciones pesadas	25

1.3.8.	Impurezas y sus orígenes	25
2.	DESTILACIÓN DE PETRÓLEO CRUDO SEGÚN EL ENSAYO APLICADO	26
2.1.	PRINCIPIO DE LA DESTILACIÓN	26
2.2.	CURVA ASTM “AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL’S”	28
2.3.	CURVA ASTM D-2892 TBP ‘TRUE BOILING POINT’	29
2.4.	CURVA ASTM D-2887	30
2.5.	CURVA ASTM D86-04	31
3.	MÉTODOS DE CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS HIDROCARBUROS	40
3.1.	CARACTERIZACIÓN NECESARIA PARA EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS	41
3.1.1.	Características de las fracciones petrolíferas	42
3.1.1.1.	Temperatura de ebullición normal de fracciones petrolíferas: Tb	42
3.1.1.2.	Densidad relativa de fracciones petrolíferas	42
3.2.	CORRECCIÓN SEGÚN HADDEN	43
4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS SEGÚN SU BASE	44
4.1.	FACTOR DE CARACTERIZACIÓN DE WATSON-MURPHY KW	58
4.1.1.	Temperatura media volumétrica	62
4.2.	PESO MOLECULAR	65
4.3.	PROPIEDADES ADICIONALES	67
4.3.1.	Temperatura seudocrítica	68
4.3.2.	Presión seudocrítica	68
4.4.	CORRELACIÓN GENERALIZADA DE WHITSON	69

4.5. CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VISCOSIDAD GRAVEDAD (VGC) DE CRUDOS	70
4.6. REPORTE ASTM D-86	71
5. RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES PETROLÍFERAS	75
5.1. PUNTOS DE CORTE	75
5.2. PUNTOS FINALES	75
5.3. PUNTOS DE PORCENTAJES VOLUMÉTRICOS	76
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	77
CONCLUSIONES	
RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Propiedades físicas de los hidrocarburos, correlación Densidad – Punto de Ebullición- Peso Molecular	14
Figura 2 Zona de separación para nafta	21
Figura 3. Representación de un equipo de destilación ASTM D86-04 (derecha), detalle de del matraz de destilación (izquierda)	32
Figura 4. Curva de destilación acumulativa, muestra D1	34
Figura 5. Comparación curvas ASTM y TBP, muestra D1.	38
Figura 6. Corrección por presión de la curva ASTM.	39
Figura 7. Transformación de los resultados de la curva de destilación ASTM a TBP.	40
Figura 8. Curvas ASTM preliminares del campo A	52
Figura 9. Curvas ASTM preliminares del campo B	52
Figura 10. Curvas ASTM preliminares del campo C	53
Figura 11. Curvas ASTM preliminares de los campos D, E y F	53
Figura 12. Curvas de destilación ASTM final, Campo A	56
Figura 13. Curvas de destilación ASTM final, Campo B	56
Figura 14. Curvas de destilación ASTM final, Campo C	57
Figura 15. Curvas de destilación ASTM finales, Campos D, E y F	57

Figura 16. Curva tridimensional de destilación (d; T; C), Curva de Caracterización.	59
Figura 17. Zona de craqueo crítico.	62
Figura 18. Factor de corrección de la temperatura promedio volumétrica (TPV) para obtener otra temperatura de ebullición.	72
Figura 19. Factor de caracterización por el método del Factor de Watson y Correlación Whitson de los petróleos crudos estudiados.	77
Figura 20. Efecto de rompedores de emulsión en la temperatura de destilación del crudo, Muestra A3.	78
Figura 21 Caracterización por el método Constante Viscosidad Gravedad (VGC).	79
Figura 22. Destilación ASTM de la Muestra F1.	80

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Constantes físicas de hidrocarburos.	13
Tabla 2. Fracciones obtenidas en la destilación primaria	20
Tabla 3. Resultado típico de la destilación ASTM D86-04 de un petróleo crudo.	32
Tabla 4. Costantes para presiones barométricas	35
Tabla 5. Coeficientes para la conversión de los resultados del ensayo ASTM D86 en resultados de TBP atmosférica.	40
Tabla 5. Condición de presión del laboratorio	44
Tabla 6. Resumen de la gravedad API y la gravedad específica de las 10 muestras.	45
Tabla 7. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra A1.	45
Tabla 8. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra A2.	46
Tabla 9. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra A3.	47
Tabla 10. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra B1.	48
Tabla 11. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra B2	48
Tabla 12. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra C1.	49
Tabla 13. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra C2.	49
Tabla 14. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra D1.	50
Tabla 15. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra E1.	50
Tabla 16. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra F1.	51

Tabla 17. Conversión de los datos de la curva ASTM a presión atmosférica en TBP.	54
Tabla 18. El factor Kw a partir de la gravedad API y la destilación ASTM (Corregida a 760 mm Hg).	65
Tabla 19. Peso Molecular a partir de los datos de la curva ASTM.	67
Tabla 20. Propiedades Seudocríticas de las muestras estudiadas.	68
Tabla 21. Factores de caracterización de los crudos por Whitson.	69
Tabla 22. Viscosidad cinemática a 40°C (104°F) y Constante de Viscosidad-Gravedad (VGC).	71
Tabla 23. Factores de corrección de la TPV para obtener otra temperatura de ebullición (gráfica 18).	73
Tabla 24. Reporte del método ASTM D-86	74
Tabla 25. Rendimiento de la fracción Nafta en las muestras de estudio	76

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Manual de operación del destilador manual Koehler, modelo G-142-K-45000	89
---	-----------

RESUMEN

El presente trabajo describe una investigación experimental realizada a diez (10) muestras de petróleo crudo pertenecientes a la Subcuenca de Neiva, los cuales presentaron un rango de gravedad API entre 14 y 39. La finalidad del estudio fue caracterizar según la UOP 'Universal Oil Product' las muestras de crudo según su base química; las muestras fueron sometidas a destilación simple a presión atmosférica utilizando el método estandarizado ASTM D86-04 a través de un equipo de destilación manual Koehler modelo G-142-K-45000, todas las pruebas fueron llevadas hasta una temperatura de 370°C como límite superior, la cual evita en gran medida el craqueo térmico.

La caracterización de la fracción C_{7+} se consiguió por medio de la estimación de la curva de destilación ASTM y la densidad, las cuales son de gran importancia por constituirse en la base para encontrar el resto de las propiedades físicas y químicas de cualquier mezcla de hidrocarburos. Para lograr la caracterización de los crudos según su base química, se recurrió a tres (3) métodos propuestos por: Watson (1935), Whitson (1980) y el cálculo de la Constante de Gravedad - Viscosidad (VGC) de los crudos, teniendo en cuenta la relación del factor de caracterización con la temperatura normal de ebullición cúbica, el peso molecular y la viscosidad del petróleo crudo, respectivamente.

El estudio comparativo con los distintos métodos de caracterización utilizados dieron como resultado que las muestras de petróleo crudo analizadas de la Subcuenca de Neiva según su base se clasifican en, mixtos: nafténicos – parafínicos (muestras A1, A2, A3, B1 y B2), parafínicos – nafténicos (muestras C1, C2, D1 y E1), y aromático – nafténico (muestra F1).

ABSTRACT

The present work describes an experimental investigation performed ten (10) of crude oil samples belonging to the Sub-basin of Neiva, which presented a range of API gravity between 14 and 39. The purpose of this study was to characterize according the UOP 'Universal Oil Product' crude samples by chemical basis, the samples were subjected to simple distillation at atmospheric pressure using the standard method ASTM D86-04 through a distillation equipment Koehler manual model G-142-K-45000, all tests were carried to a temperature of 370 ° C as the upper limit, which largely avoids thermal cracking.

The characterization of the fraction C_{7+} was obtained by estimating the distillation curve ASTM and density, which are of great importance to be the basis for finding the other physical and chemical properties of any mixture of hydrocarbons. To achieve the characterization of crude oils by chemical basis, it turned to three (3) methods proposed by Watson (1935), Whitson (1980) and the calculation of the Viscosity Gravity Constant (VGC) of crude, taking into account the ratio of factor characterization with normal boiling temperature cubic, the molecular weight and viscosity of the crude oil, respectively.

The comparative study of different methods of characterization used that resulted in crude oil samples analyzed in the Sub-basin of Neiva are classified according their base in, mixed: naphthenic - paraffinic (samples A1, A2, A3, B1 and B2), paraffinic - naphthenic (samples C1, C2, D1 and E1), and aromatic - naphthenic (sample F1).

INTRODUCCIÓN

Este documento comprende el estudio de seis (6) yacimientos de hidrocarburos pertenecientes a la Subcuenca de Neiva, donde se destaca información de la caracterización de las fracciones C_{7+} de los petróleos crudos, la determinación de la base de dichos crudos según su base química, ya sea ésta parafínica, nafténica, aromática o mixtas a partir de curvas de destilación, el cual es uno de los parámetros más importantes e informativos medibles para las mezclas complejas de hidrocarburos.

La caracterización de las fracciones C_{7+} de petróleo, desde el enfoque de la estimación de sus propiedades físico-químicas, ha sido abordada desde 1930 a través del uso de correlaciones, basadas en la temperatura de ebullición y la gravedad específica. En la década de 1960, ya existían numerosas correlaciones empíricas y métodos de caracterización usadas en la industria de forma gráfica y tabular dependiente de estas propiedades.

En este trabajo se presenta la estimación de la curva de destilación ASTM D-86 a partir de procedimientos estándares de laboratorio; además se desarrolla un manual práctico de procedimiento del equipo y el acondicionamiento de las muestras a caracterizar, esta información es presentada en el Anexo 1.

De los datos suministrados por las pruebas, se obtienen otras variables más significativas desde el punto de vista físico y químico, como las gravedades específicas, pesos moleculares, rendimientos, temperaturas de ebullición, secundarios a ellos se determinaron las propiedades pseudocríticas de cada uno de los crudos estudiados y de esta forma se estima los factores de caracterización, los cuales son de vital importancia para obtener la medida cualitativa de las fracciones C_{7+} del crudo. La importancia de conocer la base de un crudo es de alta aplicabilidad en el refinado del petróleo al momento de obtener productos de mejor calidad y rendimiento, según las características propias de cada tipo de crudo.

1. QUÍMICA DEL PETRÓLEO CRUDO¹

Las propiedades fisicoquímicas del petróleo varían con cada pozo productor aun cuando son del mismo yacimiento. Se han encontrado hidrocarburos con más de 80 átomos de carbono presentes en los petróleos que dan mezclas sumamente complejas. Las propiedades físicas tales como el punto de ebullición, la densidad (peso), y la viscosidad se han utilizado para describir el petróleo. Parece apropiado hablar de un "sistema multicomponente", una solución ideal donde los componentes no ejercen influencias fisicoquímicas mutuas y la presión de vapor de cada componente es proporcional a su fracción molar en el líquido. Debemos tener en cuenta que la formación natural de hidrocarburos ha seguido las leyes de la termodinámica y, por lo tanto, la composición tiene un equilibrio.

En la tabla 1, se presentan algunas constantes físicas de hidrocarburos seleccionados por razones didácticas, con estos datos se ha construido la figura 1 (superior). Puede observarse en la figura que las curvas Densidad – Temperatura de cada serie cumplen con la homología esperada (cambio gradual de propiedades fisicoquímicas con el peso molecular), ubicándose parafínicos, nafténicos y aromáticos en forma escalonada.

Las curvas de la figura 1 (superior) han sido construidas para hidrocarburos puros; el objetivo es demostrar que se puede utilizar para correlacionar las mismas constantes en sistemas complejos como los multicomponentes. Este tipo de correlaciones permite estudiar las mezclas como si fueran sustancias puras, utilizando análisis de laboratorio simples. Lo importante es determinar que un petróleo se comporta, como un hidrocarburo o como una determinada serie de los mismos.

¹ Cerutti, A. A (2002). La Refinación del petróleo., Tomo I, Ed. IAPG., Pp. 9-12.

Los puntos en el plano “Densidad – Punto de ebullición” de las n-parafinas, nafténicos y aromáticos sin cadena lateral, se ubican sobre tres curvas regulares.

- Las parafinas ramificadas, isoparafinas, cubren una región cercana a la curva de las n-parafinas en el área entre estas últimas y los nafténicos.
- Los alquilbencenos, nacen en la curva de los aromáticos según el núcleo bencénico que les corresponda, tenderán a correrse hacia la curva de las parafinas a medida que el grupo alquilo crezca. Lo mismo ocurrirá con las alquilcicloparafinas.

Tabla 1. Constantes físicas de hidrocarburos.

HIDROCARBURO	DENSIDAD 15/15°C	PESO MOLECULAR	PUNTO DE EBULLICIÓN °C
PARAFÍNICOS			
Hexano	0.664	86.172	68.7
Octano	0.703	114.224	125.6
Decano	0.730	142.276	174.0
Dodecano	0.749	170.328	216.2
CICLOALCANOS			
Ciclobutano	0.703	56.104	12.9
Ciclohexano	0.778	84.156	80.8
Ciclooctano	0.839	112.208	146.0
AROMÁTICOS			
Benceno	0.879	78.108	80.1
Naftaleno	0.962	128.164	218.0

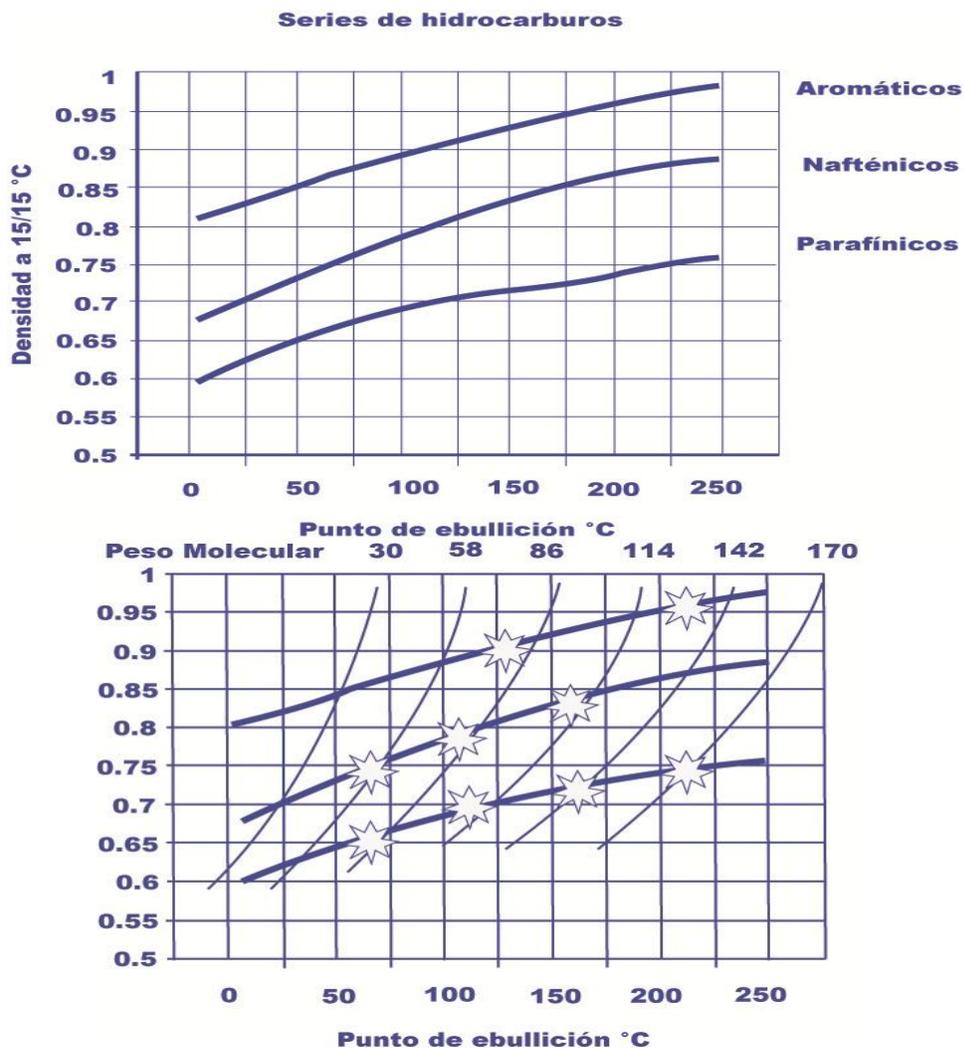
(Fuente: Cerutti 2002)

Las curvas Densidad – Punto de ebullición se superpone por interpolación gráfica a los puntos de los pesos moleculares de los mismos hidrocarburos representados (figura 1, inferior), se podrá observar que se forma un haz de curvas que cortan a las anterior, que presentan una cierta regularidad. Esta regularidad permite

determinar técnicamente el peso molecular, conociendo la densidad y el punto de ebullición de un hidrocarburo.

Podemos establecer como conclusión que los hidrocarburos solo pueden estar representados por puntos entre las curvas de las parafinas y los aromáticos. Un compuesto cuyas propiedades lo ubican fuera de esa área, no sería un hidrocarburo.

Figura 1. Propiedades físicas de los hidrocarburos, correlación Densidad – Punto de Ebullición-Peso Molecular



(Fuente: Cerutti, 2002)

1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS SEGÚN SU BASE²

De acuerdo a propiedades físicas como la densidad relativa, y la gravedad API es expresada la calidad del petróleo crudo en la actualidad, dando aproximadamente el carácter general de un crudo pero no su composición química.

El petróleo crudo para su análisis, procesamiento y comercialización se clasifica en varios grupos llamados Bases, la cual se determina por medio del tipo estructural y la cantidad relativa de hidrocarburos presentes.

1.1.1. Clasificación en América

En América se han instituido tres bases principales de petróleos crudos, los cuales se describen a continuación:

- Crudos de Base Parafínica: Cuando el contenido de hidrocarburos parafínicos están en cantidades mayores del 75%.
- Crudos de Base Nafténica: Denominada también base asfáltica. Cuando el contenido de hidrocarburos cicloparafínicos están en cantidades mayores de 75%.
- Crudos de Base Mixta o Intermedia: Cuando en los crudos la proporción de los hidrocarburos parafínicos y cicloparafínicos sea aproximadamente 45% de cada una de esas series.

² Carrillo, J., 1985. Propiedades del Petróleo. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia. Pp.61 – 73.

1.1.2. Clasificación en Europa y Asia.

Para esta clasificación se han establecido tres bases principales y tres mixtas o intermedias, las cuales son:

Bases Principales.

- Base Parafínica: Cuando el contenido de hidrocarburos parafínicos es mayor del 75%.
- Base Nafténica: Cuando el contenido de hidrocarburos cicloparafínicos es mayor del 75%.
- Base Aromática: Cuando el contenido de hidrocarburos bencénicos es mayor del 50%.

Bases Mixtas.

- Base Parafínicas-Nafténicas: Cuando el contenido de estas dos series están en la proporción de 60 y 30% respectivamente.
- Base Nafténica-Aromática: Cuando el contenido de las dos series son aproximadamente de 45%.
- Base Parafínico- Nafténico-Aromática: Cuando el contenido de las tres series sea de 33% de cada una de ellas aproximadamente.

Este sistema es del máximo valor para el refinador, ya que indica casi en seguida, y en términos generales, la naturaleza de los productos, el sistema de refino requerido y las dificultades probables que se encontrarán.

Para determinar a qué base en particular pertenece un determinado crudo, existen varios métodos, que podemos catalogar a grandes rasgos como método científico y métodos empíricos.

1.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PETRÓLEO CRUDO SEGÚN SU BASE

El aislamiento de los compuestos puros de petróleo es una tarea en extremo, y la complejidad abrumadora de los constituyentes de las fracciones de hidrocarburos de mayor peso molecular, así como la presencia de compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno, son las causas principales de las dificultades encontradas. Es difícil sobre la base de los datos obtenidos a partir de hidrocarburos sintetizados a los que constituyen muchas de las fracciones superiores de ebullición de petróleo. Sin embargo, ha sido bien establecido que los componentes de hidrocarburos de petróleo están compuestos por grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos.

1.2.1. Base Parafínica

Crudos 100% parafínicos son muy escasos en la naturaleza, pero todos aquellos crudos que contengan 75% o más de hidrocarburos parafínicos, pertenecen a esta base. El prototipo de esta base son los petróleos de Pensilvania. (EE.UU), que contiene entre 90 y 99% de estos hidrocarburos. En Colombia estos crudos tienen entre 75 y 85% de este tipo de hidrocarburos, como los de Orito y Rio Zulia.

Las características físicas más sobresalientes de este tipo de crudos son las siguientes: livianos, fluidos, inoloros y de colores claros (verde, anaranjados, rojizos, etc.). Generalmente están libres de contaminantes orgánicos (sólo trazas algunas veces) e inorgánicos. Dan un alto rendimiento en productos livianos (gasolinas, disolventes y querosenes) y aceites lubricantes de buena calidad.

El rendimiento en gasolina es del orden del 30 al 40%, pero que su octanaje es bajo. El costo de refinamiento de los productos es relativamente bajo.

1.2.2. Base Nafténica

Crudos completamente nafténicos no existen en la naturaleza, pero todos aquellos que contengan el 75% o más de hidrocarburos cicloparafínicos pertenecen a esta clase. El prototipo de petróleos de esta clase son los de California y Costa del Golfo (EE.UU.) y algunos de Rusia que contienen de 80 y 85% de este tipo de hidrocarburos.

Las características físicas más sobresalientes de estos crudos son las siguientes: son pesados, viscosos, mal olientes y de color negro. Casi siempre están contaminados por compuestos orgánicos e inorgánicos, en cantidades generalmente altas.

Dan bajo rendimiento en productos livianos casi siempre inferior al 20%, no obstante las gasolinas de estos crudos presentan buena calidad antidetonante.

Los aceites lubricantes procedentes de estos crudos son de mala calidad en cuanto a índice de viscosidad y otras propiedades. Del residuo de su destilación al vacío se obtienen asfaltos de buena calidad.

El costo de refinamiento de los productos de este tipo de crudos es alto, debido a la presencia de contaminantes a veces en cantidades apreciables, que deben eliminarse a través de procesos de refinamiento muy costosos.

Alrededor de las dos terceras partes del petróleo producido en el mundo pertenecen a esta base. En Colombia, el 60% de petróleo producido pertenece a esta clase de crudo.

1.2.3. Base Aromática

Todos aquellos petróleos crudos cuyo contenido de aromáticos sea del 50% o más se clasifican en esta base. Son muy escasos en la naturaleza y sobre todo en América. Petróleos típicos de esta clase son algunos de California (EE.UU), de los Montes Urales (Rusia) y sobre todo los de Borneo y Sumatra. En Colombia no hay crudos que se puedan catalogar como pertenecientes a esta base.

Algunas de las características físicas de este tipo de crudos son: pesados, viscosos, colores oscuros, olor un poco alquitranado, presentan fluorescencia muy marcada cuando se exponen a la luz ultravioleta. Por lo general están contaminados en cantidades apreciables por compuestos orgánicos e inorgánicos. Dan bajo rendimiento en gasolina (no más del 15%) aunque de óptimas cualidades en cuanto a octanaje. También se puede obtener de ellos buenos disolventes orgánicos (benceno, tolueno, xilol, etc); estos crudos no se procesan para obtener de ellos querosenes ni lubricantes por que la presencia de hidrocarburos aromáticos en esta clase de derivados es inconveniente o perjudicial.

El costo de refinamiento de los productos de este tipo de crudos es alto, debido a la presencia de contaminantes sobre todo sulfurados y oxidados.

1.3. DERIVADOS DEL PETROLEO³

Los crudos constituyen un medio continuo de especies químicas; desde los gases hasta los productos más pesados, constituidos por asfaltenos, siendo conocida la complejidad de dichas mezclas, no se plantea un análisis detallado de las mismas.

³ Salvatore J. Rand .2003 Significance of Tests for Petroleum Products, ASTM International . Seventh Edition . Bridgeport, New Jersey, Pp 51-54.

El hecho de su diversidad y complejidad así como la internacionalización progresiva de las diferentes reglamentaciones, ha demostrado la necesidad de uniformizar, a lo largo de todo el proceso de separación y tratamiento, los métodos de conservación, de extracción, de fraccionamiento y de análisis.

La capacidad del petróleo para producir una lista de productos predeterminados (tabla 2) se determinará por la aplicación de una serie de métodos analíticos⁴ que proporcionan información suficiente para evaluar la calidad potencial del petróleo como materia prima.

Se tienen las fracciones resumidas en la tabla 1, donde se puede observar una caracterización en términos del intervalo de punto de ebullición y la distribución de hidrocarburos presentes.

Tabla 2. Fracciones obtenidas en la destilación primaria

Fracción	Intervalo en punto de ebullición en °C	Distribución aproximada de hidrocarburos presentes en la fracción
Gas	Abajo de 32	C ₁ -C ₄
Nafta ligera	32-93	C ₅ -C ₇
Nafta pesada	77-204	C ₆ -C ₁₂
Gasolina	38-205	C ₅ -C ₁₀
Queroseno	170-280	C ₈ -C ₁₆
Combustóleo	200-375	C ₁₅ -C ₁₈
Gasóleo	260-360	C ₁₆ -C ₂₁
Residuo primario	Arriba de 301.7	C ₂₀ en adelante

* Número de carbonos y punto de ebullición difícil de evaluar; inserta sólo a efectos ilustrativos.

(Fuente: Gary James H., 2001)

Todas estas diferencias afectan las condiciones de producción, transporte, almacenamiento y refinado que se han de adaptar a los destilados producidos, de

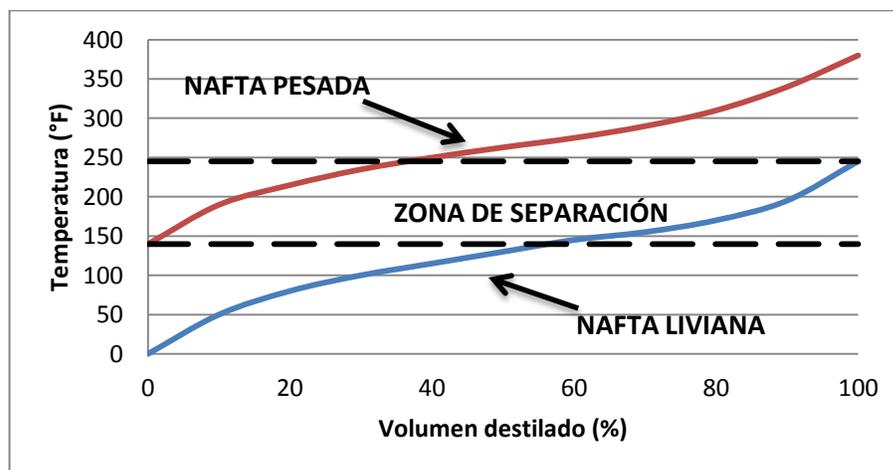
⁴ Gary James H, Handwerk Glenn E., (2001) "Petroleum Refining, Technology and economics" – Marcel Dekker, Inc. Fourth Edition. New York, Pp. 5-20, 26-30.

ahí la necesidad de un conocimiento más exacto de la composición de los crudos y los productos.

Al considerar la separación entre dos productos, es común encontrar algunos componentes distribuidos en ambos productos. Para cada separación hay un componente pesado, el cual es el componente con más alto punto de ebullición que se encuentra en una cantidad significativa en el producto más ligero. De manera similar, el componente de menor punto de ebullición se encuentra en una cantidad significativa en el producto pesado. Este intervalo del punto de ebullición se denomina la zona de separación⁵. Para una separación uniforme entre los productos ligeros y pesados debe haber por lo menos 6 a 8 componentes en cada zona de separación.

La figura 2, muestra una zona de separación para la nafta, los componentes reales son desconocidos y representados como pseudo-componentes, la zona de separación puede ser definida como el intervalo de temperatura donde las curvas de destilación de los productos ligeros y pesados se superponen.

Figura 2 Zona de separación para nafta



(Fuente: Gerald L.Kaes, Pp. 8)

⁵ Gerald L. Kaes. (2009). Paper: Some Aspects of Petroleum Refinery Simulation. Marcel Dekker, Nueva York. Pp 5-8 .

1.3.1. Nafta⁶

La nafta es un producto de petróleo líquido con temperatura de ebullición aproximadamente entre 32°C a 204 °C, aunque hay diversos grados de nafta que tienen diferentes intervalos de ebullición.

Sobre una base química, la nafta es difícil definir con precisión, ya que puede contener cantidades variables de sus componentes (parafinas, naftenos, y compuestos aromáticos) en diferentes proporciones, además de los isómeros posibles de las parafinas que existen en el rango de ebullición de la nafta (tabla 1).

1.3.1.1. Nafta ligera

Corresponde al corte con temperatura de 32–93 °C y gran parte de la porción de parafina del crudo de C₆. Los rendimientos se sitúan entre el 2,1% al 5,0% en peso. Las densidades están en el orden 0,66-0,67 gr/cc para la mayor parte de los crudos excepto para los de tipo nafténico, en el que la mayor presencia de hidrocarburos de este tipo da lugar a densidades superiores.

1.3.1.2. Nafta pesada

Corresponde al corte 77-204°C, los rendimientos se sitúan entre el 8% en peso y el 14% en peso. Para satisfacer las demandas de una variedad de usos, ciertos grados de nafta básicos son producidos que se identifican por el intervalo de ebullición. Debido a que el uso final determina la composición requerida de nafta, la mayoría de los grados están disponibles en ambas categorías de alto y la

⁶ Speight, JG (1999). La Química y Tecnología del Petróleo. 3^a Edición. Marcel Dekker, Nueva York. Pp 86-103

solvencia de baja. Por lo tanto la aplicación y la utilización final deben estar consideradas para la realización de las pruebas de calidad.

1.3.2. Gasolina

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos volátiles, líquidos inflamables derivados del petróleo que se utilizan como combustible para motores de combustión interna y como solvente. El intervalo de ebullición de la gasolina de motor cae entre 38 °C y 216 °C. Los constituyentes de hidrocarburos en este intervalo de ebullición son aquellos que tienen 5-12 átomos de carbono en su estructura molecular y se clasifican en: (1) parafinas (incluyendo las cicloparafinas y materiales ramificados), y (2) aromáticos. La gasolina hierve a aproximadamente el mismo rango que la nafta (tabla 1).

1.3.3. Queroseno

Es un líquido inflamable aceitoso de color amarillo pálido o incoloro con un olor característico de la volatilidad intermedia entre la gasolina y el combustóleo, destila en un rango de temperatura entre 170 °C y 280 °C (tabla 1).

Químicamente, el queroseno es una mezcla de hidrocarburos que contiene *n*-dodecano ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$), alquilbencenos, y naftaleno y sus derivados. La composición química depende de su fuente y tiene un número alto de isómeros. Los constituyentes deseables de queroseno son hidrocarburos saturados, y es por esta razón que el queroseno se fabrica como una fracción de destilación directa, no por un proceso de craqueo.

1.3.4. Combustóleo

El queroseno y el combustóleo son conocidos como destilados medios. Como su nombre implica, estos productos son de ebullición más alto que la gasolina pero menor al gasóleo. Los destilados intermedios cubren el intervalo de ebullición aproximado de 170 a 375 °C y la serie de números de carbono de C₈ a C₁₈.

El intervalo de ebullición de combustóleo es de aproximadamente de 200-375 °C (tabla 1). Así, en términos de número de carbono y un intervalo de ebullición, el combustóleo se produce en gran parte del intervalo de queroseno.

1.3.5. Gasóleo

Los puntos de destilación inicial y final no son especificados porque no es precisa su determinación, los valores obtenidos para productos comerciales son encontrados entre 160 y 180 °C para el punto inicial y para el punto final entre 350 y 385 °C. La densidad debe estar entre 0.820 y 0.860 gr/cc.

1.3.6. Residuo atmosférico

Es el residuo no destilable por encima de los 370 °C. Su destino es la formulación de aceite lubricante o como alimentación a las unidades de destilación a vacío para la obtención de destilados a procesar en unidades de conversión. Desde el punto de vista de la formulación del aceite lubricante, las propiedades más importantes a tener en cuenta son su contenido en azufre y metales y viscosidad.

1.3.7. Fracciones pesadas

No se puede calentar más allá de los 370 °C a presión atmosférica un producto petrolífero ya que provoca el craqueo de sus moléculas. Por esta razón la destilación analítica de las fracciones pesadas se efectúa según el método ASTM D1160, aplicable a los productos petrolíferos que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima de 400 °C en un intervalo de presiones de 50 a 1 mm Hg (6,55 a 0.133 kPa).

La presentación de resultados consiste en una curva de destilación en la cual aparece el volumen destilado, el punto de ebullición a presión reducida y el punto de ebullición corregido a presión atmosférica.

1.3.8. Impurezas y sus orígenes⁷

Las impurezas presentes en el crudo están conformadas por átomos distintos al carbono e hidrógeno, como el azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel, vanadio, hierro, sodio, calcio, y otros menos comunes.

El tipo de impureza, también depende del rango de destilación del corte de petróleo. En los destilados livianos, como nafta y queroseno, se encuentra azufre en forma de mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, tiofenos y tiofenos sustituidos. En los destilados medios, como el gasoil, pueden encontrarse además, moléculas más pesadas, tipo benzotiofeno y dibenzotiofeno. Los residuos contienen compuestos aún más pesados, como los benzonaftotiofenos y poliaromáticos heterocíclicos con uno o más anillos tiofénicos.

⁷ David S.J Jones & Peter R. Pujado, (2006). Handbook of Petroleum Processing. Springer, Netherlands, 22-26.

Además, de las impurezas, los cortes de petróleo pueden contener productos insaturados, susceptibles a hidrogenarse. En primer lugar se encuentran los aromáticos y poli-aromáticos, cuyo número de anillos aromáticos incrementa con el rango de destilación. Y en segundo lugar, las olefinas, compuestos originalmente ausente en los cortes del petróleo, pero se forman por al realizar la destilación al someter el crudo a altas temperatura durante un período de tiempo relativamente largo. Bajo estas condiciones las moléculas de hidrocarburos saturados se rompen y pierden una o más de los cuatro átomos unidos al carbono tetravalente. La molécula de hidrocarburo resultante es inestable y se combina fácilmente entre sí (formando enlaces dobles de carbonos) o con moléculas similares para formar polímeros.

2. DESTILACIÓN DE PETRÓLEO CRUDO SEGÚN EL ENSAYO APLICADO

2.1. PRINCIPIO DE LA DESTILACIÓN

La destilación es el primer procedimiento de separación realizada sobre el petróleo crudo, su objetivo es separar los hidrocarburos y darnos los rendimientos de los diferentes cortes: gas, nafta, gasolina, queroseno, gasóleo, etc., en aras de posteriormente determinar sus características.

La destilación es la operación de separar, comúnmente mediante calor, los diferentes componentes líquidos de una mezcla, sean individualmente o en conjunto similares, aprovechando las diferentes temperaturas de ebullición, la densidad, la apariencia y el color de cada una de las sustancias a separar. Los resultados de la separación de las diferencias en el vapor y las composiciones en fase líquida resultante de la vaporización parcial de una mezcla líquida o la condensación parcial de una mezcla de vapor. La fase de vapor se enriquece en

los componentes más volátiles, mientras que la fase líquida se agota de los mismos componentes.

Para entender la destilación, en primer lugar hay que considerar lo que sucede al calentar un líquido. A cualquier temperatura, algunas moléculas de un líquido poseen suficiente energía cinética para escapar a la fase de vapor (evaporación) y algunas de las moléculas retornan de la fase de vapor al líquido (condensación). Un equilibrio se establece, con las moléculas que van y vienen entre el líquido y el vapor. A temperaturas más altas, más moléculas poseen suficiente energía cinética para escapar, lo que resulta en un mayor número de moléculas que están presentes en la fase de vapor y, a continuación, se enfría el vapor para recuperar dichos componentes en forma líquida por medio de la condensación.

Como la temperatura se aumenta la presión de vapor también se incrementa. Esto es cierto para todos los líquidos. En algún punto, como se aumenta la temperatura el líquido comienza a hervir. Esto sucede cuando la presión de vapor del líquido es igual a la presión aplicada.

La definición del punto de ebullición de un líquido en un recipiente abierto es entonces la temperatura a la que su presión de vapor es igual a la presión atmosférica. Nótese que bajo vacío, el punto de ebullición de un líquido será menor que el punto de ebullición a presión atmosférica. Debido a que los líquidos hierven a temperaturas más bajas bajo vacío, la destilación a vacío se utiliza para destilar líquidos de alto punto de ebullición que se descomponen a sus puntos de ebullición normales.

Un ensayo eficiente se deriva de una serie de datos de prueba que dan una descripción exacta de la calidad de petróleo y permitir una indicación de su comportamiento durante la destilación. El primer paso es, por supuesto, para

asegurar un adecuado y correcto muestreo mediante el uso de los protocolos establecidos (ASTM D 4057).

La destilación de petróleo en laboratorio es de gran utilidad en el refinamiento y formulación de combustibles. Dos de los ensayos más importantes son: ⁸ la curva ASTM (la más difundida) y la TBP (Puntos de Ebullición Verdaderos). En las secciones siguientes se describen los ensayos citados.

2.2.CURVA ASTM “AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS”

Esta curva de destilación es una representación gráfica de la temperatura de ebullición de una mezcla fluida trazada contra el porcentaje de volumen destilado. Dado que la medición directa del equilibrio (líquido-vapor) es complejo; la curva de destilación proporciona la métrica sólo práctica de la volatilidad. Las curvas de destilación son de gran valor en la evaluación de las propiedades de cualquier complejo de mezclas.

A continuación se describe la principal destilación preliminar de laboratorio conocida comúnmente como TBP e identificada bajo la norma ASTM D2892, y las destilaciones analíticas que se abordan en este trabajo ASTM D2887 y D86.

⁸ Wuithier, P. (1971), Refino y Tratamiento Químico: el petróleo., Madrid, Cepsa S. A, Marcel Dekker Inc.,pp 45-80.

2.2.1. ASTM D2892 Curva TBP, “Punto de Ebullición Verdadero”⁹

Este tipo de destilación está descrita en el método ASTM D2892, el cual corresponde a una técnica de laboratorio analítica, definida por una columna de 15 a 18 platos con una relación de reflujo de 5:1 o superior, se le conoce bajo el nombre de “Curva de Puntos de Ebullición Verdaderos” (TBP, True Boiling Point). Los resultados se expresan en temperaturas equivalentes a la presión atmosférica en función de la fracción destilada en volumen o en masa.

De esta manera, se calienta el producto que se quiere vaporizar, se condensa y se vaporizan los vapores varias veces hasta que las fracciones más livianas salen por la parte superior. Posteriormente se condensan los vapores del tope y se trata de obtener el reflujo requerido, el cual garantiza el equilibrio líquido-vapor, el resto del vapor será el producto de tope al cual se le medirá el rango de temperatura en función del porcentaje de volumen destilado.

Este método se aplica a los crudos de petróleo estabilizados (desbutanizados) pero puede aplicarse también a cualquier mezcla de fracciones petrolíferas salvo los gases licuados del petróleo, naftas muy ligeras y a las fracciones que posean un punto inicial de ebullición superior a los 400 °C.

La carga puede variar de 0,5 a 30 litros, lo cual permite:

- Recoger los gases licuados, los cortes de destilación y un residuo.
- La determinación de los rendimientos de los cortes a la vez en peso y en volumen
- El trazado de una curva de destilación representando la temperatura en función del % en peso ó % en volumen recogido.

⁹ Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), Designation: D2892 -04a. Copyright ASTM International. .

El equipo permite la destilación a presión atmosférica y a presión reducida (hasta 2 mm de Hg \approx 0.266 kPa).

En efecto si se sobrepasa la temperatura de 370 °C en el matraz de destilación se produce un craqueo térmico del residuo. Si se detiene en este punto la destilación, el residuo obtenido en el matraz constituye el residuo atmosférico. Para poder continuar la destilación, ha de hacerse bajo vacío, lo que permite reducir la temperatura en el matraz.

La destilación se continúa hasta un punto de ebullición correspondiente de 535°C, si la operación se hubiese realizado a presión atmosférica. El residuo del matraz constituye el residuo de vacío.

Existen equipos comerciales que pasan automáticamente de la destilación atmosférica a la destilación a presión reducida, expresando la curva final la temperatura de ebullición a presión atmosférica en función del % en peso ó en volumen recogido.

Con esta prueba la temperatura inicial de ebullición (IBP, Initial Boiling Point) es menor y la temperatura final (EP, End Point) es mayor que las determinadas con la norma ASTM D86-04. Igualmente los datos tomados corresponden a la temperatura del vapor y al porcentaje de destilado obtenido.

2.2.2. Curva ASTM D2887¹⁰

Es una prueba de destilación simulada la cual usa cromatografía de gases para caracterizar fracciones de petróleo y producto, y permite predecir una distribución de sus rangos de ebullición. Las muestras son analizadas en una columna de cromatografía no polar, que separa los hidrocarburos en función de sus puntos de

¹⁰ Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, Designation: D2887 -08. Copyright ASTM International.

ebullición. Es una técnica analítica rápida que es ampliamente usada para reemplazar los métodos convencionales de destilación aplicados a las fracciones de petróleo.

2.2.3. Curva ASTM D86-04¹¹

Es una destilación aplicada a los principales productos del petróleo (gasolinas, querosenos, aceites lubricantes) y a los petróleos crudos, excepto al gas de petróleo licuado y al bitumen. Este procedimiento es barato, rápido de ejecutar, y repetible en un grado razonable de precisión (por lo general de 6 °F [3,3 °C]).

Debido a que la destilación ASTM contiene solo una etapa de equilibrio, y la única fuente de reflujo es la pequeña cantidad de condensado que se forma en las superficies frías del matraz, el grado de separación no es tan alto como las mencionadas anteriormente.

Esta destilación es realizada a un volumen de muestra de 100 ml y a condiciones de presión atmosférica, como se indica en la figura 3. La temperatura y el volumen condensado son tomados simultáneamente, generando como resultado el punto de ebullición como una función del volumen condensado; el resultado del ensayo se calcula y refleja bajo la forma de temperatura de ebullición en función del volumen destilado (véase tabla 3).

¹¹ Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, Designation: D86 - 04. Copyright ASTM International. .

Figura 3. Representación de un equipo de destilación ASTM D86-04 (derecha), detalle de del matraz de destilación (izquierda)

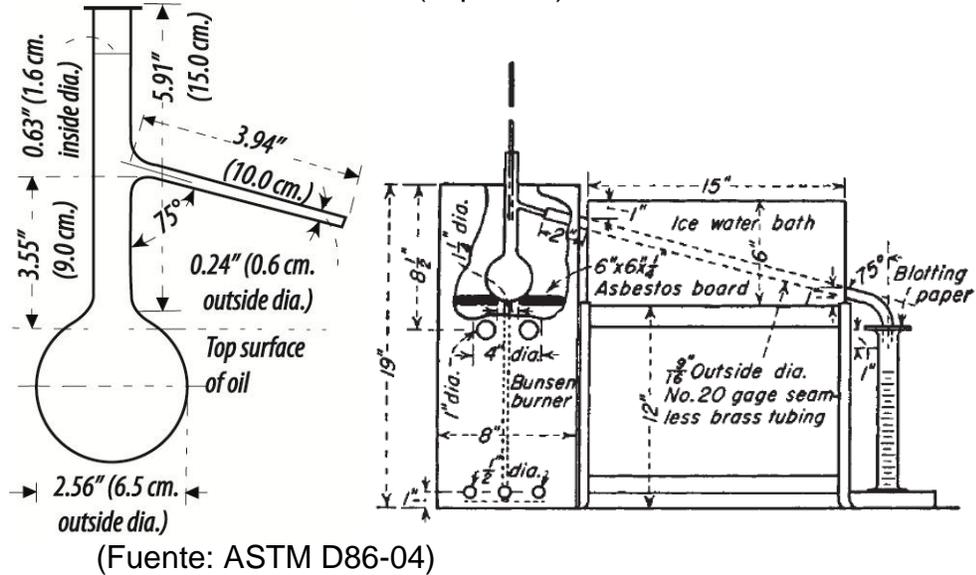


Tabla 3. Resultado típico de una destilación ASTM D86-04 de un petróleo crudo.

Método de ensayos para petróleo y sus productos
DETERMINACIÓN: Destilación a presión atmosférica
MÉTODO: Designación ASTM: D 86-04

%	Prueba x			
	Obtenido		Corregido	
Recobrado	°C	°F	°C	°F
PI	84	183.2	85.6	186.1
5	131	267.8	132.8	271.1
10	162	323.6	164.0	327.1
15	184	363.2	186.1	366.9
20	207	404.6	209.2	408.5
30	237	458.6	239.3	462.7
40	310	590	312.6	594.7
50	338	640.4	340.7	645.3
60	339	642.2	341.8	647.2
70				
PF	319	606.2	321.7	611
Recobrado, %	68.5		71.2	
Residuo, %	24		24	
Pérdida, %	7.5		4.8	

(Fuente: Autores)

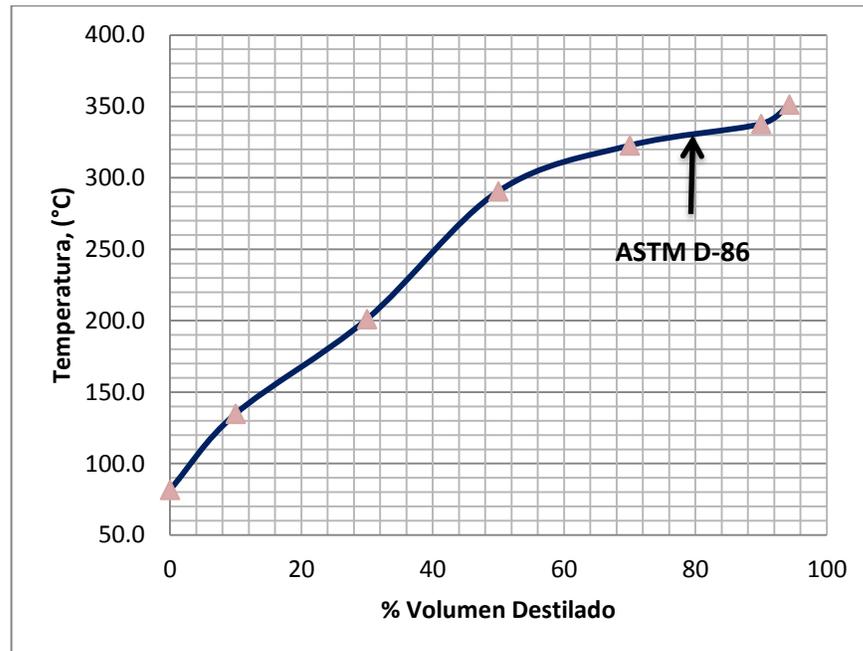
El montaje consiste básicamente en una destilación diferencial (figura 3); la muestra se calienta a una velocidad suficiente para producir la primera gota de destilado desde el extremo inferior del tubo condensador en 5 a 15 minutos, dependiendo de la naturaleza de la muestra y cuando se genera la primera gota de destilado se mide la temperatura del vapor, que es la temperatura de ebullición inicial (IBP).

Para los crudos estudiados se continua a una velocidad tal que el tiempo desde la IBP al 5 por ciento en volumen recuperado de destilado es de 60 a 75 segundos, en este momento se registrar nuevamente la temperatura del vapor, también al 10% del volumen inicial destilado, y así sucesivamente a intervalos de 10% de volumen hasta el 90%, y finalmente al 95% del volumen destilado. La destilación debe hacerse con una velocidad de calentamiento tal que se destilen de 4 a 5 ml de muestra cada minuto. Después de que se ha recogido el 95%, la velocidad de calentamiento se aumenta hasta alcanzar la temperatura máxima de vapor o punto final (EP), y se continúa el calentamiento durante 3 a 5 minutos más. Estos datos se trasladan a un diagrama de temperatura contra porcentaje de destilado, que se indica la figura 4. Para muestras o condiciones diferentes a las desarrolladas en este proyecto se anexa el Manual de operaciones del equipo de destilación manual Koehler K-45000.

En la figura 4, se muestra una curva ASTM típica que, como se observa, es una curva acumulativa de distribución de puntos de ebullición. Estas curvas tienen forma de S, con un punto de inflexión coincidente con el máximo de la gaussiana asociada.

El porcentaje de recuperación se determina con respecto al volumen destilado, el porcentaje de residuo con respecto a lo que queda de la muestra en el matraz y el porcentaje de pérdidas como la diferencia entre los porcentajes anteriores.

Figura 4. Curva de destilación acumulativa, muestra D1



(Fuente: Autores)

Si la presión a la que se realizó la prueba fue diferente a 1 atmósfera se debe aplicar la ecuación de Sidney Young¹², que para grados Centígrados es:

$$T_{760} = T_p + 0.0009(101.3 - P)(273 - T_p) \quad (1)$$

Donde:

T_{760} : Corrección que se aplica a la temperatura observada.

0.0009: Constante para °C.

P : Presión ambiental en kPa,

T_p : Temperatura medida en °C.

¹² Sydney Young (1922). Distillation Principles And Processes, Macmillan &Co., Limited, ST. Martin's Street, London , Pp. 9-13

La ecuación (1) se desarrolló durante el curso del trabajo de Young en separaciones de destilación y mediciones de equilibrio (vapor + líquido), el uso de la constante es una simplificación de la forma original de la ecuación SY.

Las temperaturas IBP y EP no corresponden a las temperaturas de burbuja ni de rocío, respectivamente, y al igual que las temperaturas intermedias registradas no tienen ninguna base teórica pero en la práctica se utilizan para caracterizar productos finales e intermedios del petróleo.

Además, de realizar la corrección por presión, los datos de volumen de las pruebas de destilación se corrigen por pérdidas, como sigue:

$$L_c = AL + B \quad (2)$$

Donde:

L_c = Porcentaje de volumen de Pérdida corregida, %.

A y B = Constantes, varía según la presión (interpolando para 722 mm-Hg: A=0.6134 y B=0.1932), tabla 4.

L = Porcentaje de volumen de pérdida calculado en la prueba

Tabla 4. Constantes para presiones barométricas

Presión barométrica (mm Hg)	A	B
710	0.545	0.227
720	0.600	0.200
730	0.667	0.166

Luego hallamos el volumen corregido por pérdidas en la destilación:

$$V_{c_i} = V_i + \left(\frac{L_i}{L_T}\right) * L_c \quad (3)$$

Donde:

V_{c_i} = Volumen corregido por pérdidas

V_i = Volumen destilado en cada lectura.

L_i = Número de lectura (1, 2, 3, 4, etc.).

L_T = Lecturas totales.

L_C = Volumen de pérdida corregido.

La destilación ASTM D86¹³, puede describirse como una destilación simple discontinua, donde la alimentación se carga en un matraz, se le suministra calor continuamente y se genera continuamente vapor. Después que se ha eliminado la cantidad necesaria de vapor, se elimina el calor, y el líquido restante se extrae. El líquido es una carga discontinua en el proceso, mientras que el vapor es continuo. Debido a la agitación provocada por la ebullición es probable que las dos fases estén relativamente bien mezcladas en la zona de contacto.

En la figura 5, se han representado las curvas ASTM y TBP de un mismo corte. Puede observarse que el primer tramo, bajos porcentajes (%) de destilado, muestra a la ASTM por encima de la TBP, mientras que en el segundo, altos porcentajes % de destilado, la TBP se coloca por arriba de la ASTM.

El IBP, EP y los puntos intermedios tienen poca significación teórica y de hecho, los componentes de ebullición por debajo de la IBP y por encima de la EP están presentes en la muestra. Debido a que el grado de separación para una prueba de destilación TBP es mucho mayor que para un ensayo de destilación ASTM, el IBP es menor y el EP es mayor para el método TBP en comparación con el método ASTM, como se muestra en la figura 5. Esto ocurre porque la TBP produce un superfraccionamiento, separando mejor los hidrocarburos de bajo peso molecular, menor temperatura de ebullición, en el primer tramo.

¹³ King C., (1980). Procesos de Separación. Editorial Reverte. Barcelona, España, pp 117, 120, 163.

En el segundo tramo aparece por arriba la TBP por la eficiencia en separar, fraccionar, los hidrocarburos de mayor peso molecular, mayor punto de ebullición.

Repitiendo la operación para varias temperaturas se puede construir una curva, como la mostrada en forma comparativa con la TBP y la ASTM en la figura 5. El coeficiente angular resulta menor que la ASTM y la TBP debido al efecto de pérdida de energía de las pequeñas moléculas a bajas temperaturas y de arrastre por exceso de energía de las mismas a altas temperaturas. Téngase presente que al estar todas las moléculas en el mismo recipiente, a bajas temperaturas las grandes harán perder energía a las pequeñas, que quedarán líquidas y a altas temperaturas las pequeñas estarán sobreexcitadas, muy por arriba de su punto de ebullición, arrastrando a las de mayor tamaño hacia el vapor, por transferencia de energía.

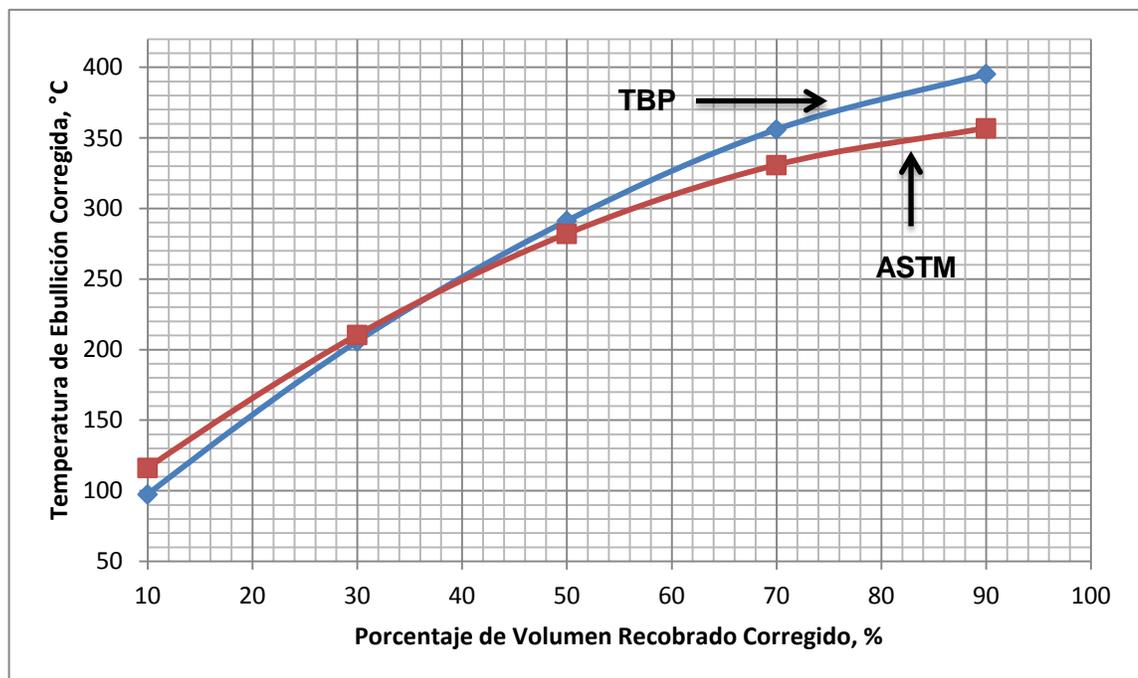
Todas las curvas de destilación estudiadas, cuando la temperatura sobrepasa los 370 °C a presión atmosférica, deben ser ejecutadas a presión reducida. Por arriba de esa temperatura los hidrocarburos pueden sufrir pirólisis, ruptura molecular por temperatura, de tal forma de dar resultados falsos. La prueba generalmente se detiene cuando se alcanza este punto. En la figura 6, se muestra una curva que hasta los 370 °C ha sido hecha a presión atmosférica y luego, dejando enfriar a temperatura ambiente, recomenzada la operación a 10 mm de Hg.

En la Figura 6. La curva de destilación ASTM, se construye con las temperaturas de vapor observadas como el producto de destilación y se trazan contra el destilado recuperado. Debido a que sólo una etapa de equilibrio se utiliza y sin reflujo se devuelve, esta separación de los componentes es pobre. Así, el punto de ebullición inicial (IBP) para ASTM es superior al punto de TBP correspondiente

y el punto de ebullición final (FBP) de la ASTM es menor que la de la curva de TBP.¹⁴

A partir de los resultados del análisis es posible generar un modelo de mezcla, consistente en un conjunto de N componentes compuestos de hidrocarburos puros y pseudo-componentes, según el esquema de la Figura 6. Los resultados reales o simulados de la TBP atmosférica son un paso obligado entre los resultados experimentales y la generación de base de datos que permitan los cálculos de propiedades termodinámicas y termofísicas de los distintos cortes.

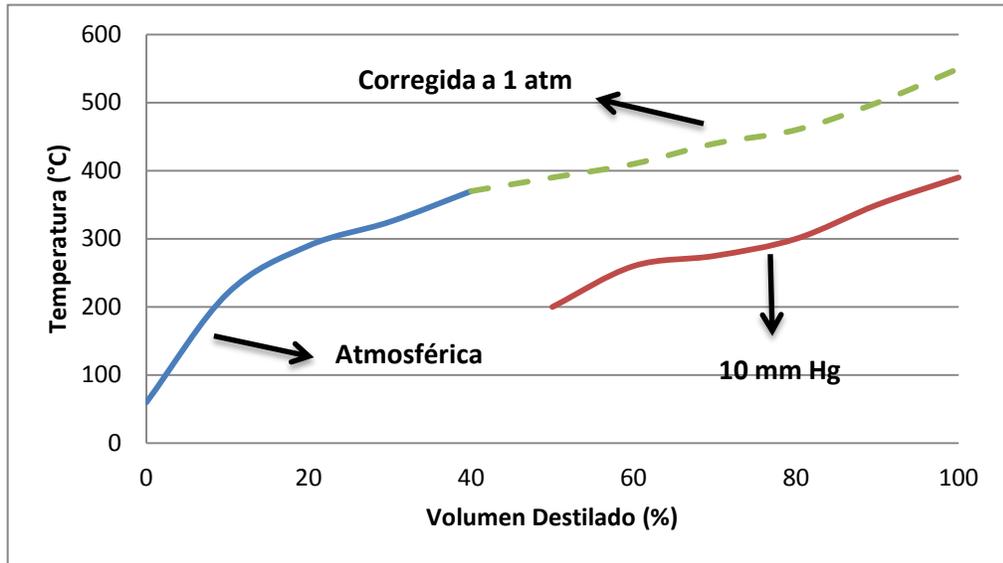
Figura 5. Comparación: curvas ASTM y TBP, muestra D1.



(Fuente: Autores)

¹⁴ Perry, R.H.; Green, D.W. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition) McGraw-Hill. EE.UU. Section 13, Pp. 87-88.

Figura 6. Corrección por presión de la curva ASTM.



(Fuente: ASTM D-1160)

- Transformación de datos de la curva destilación de ASTM D86-04, en los de una curva TBP atmosférica por medio de:¹⁵

$$T' = a * T^b \quad (4)$$

Donde:

T' : Temperatura del ensayo simulado TBP (K)

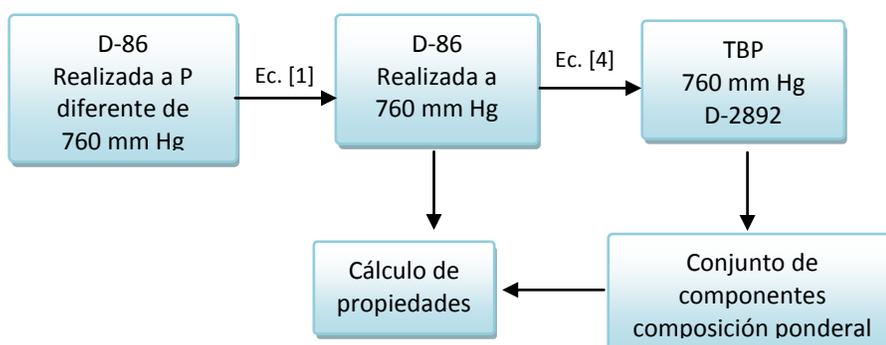
T : Temperatura del ensayo D-86 (K)

a, b : Constantes, dependientes de la fracción destilada

La tabla 4 presenta los coeficientes a y b . La precisión de la conversión depende de la regularidad de la curva ASTM D-86. Los errores afectan sustancialmente a los puntos de menor porcentaje (%) de destilado. La precisión media es el orden de 5°C, cuando se trata de una curva regular.

¹⁵ Wauquier, J-P.(2004). El Refino del Petróleo: Petróleo crudo. Productos Petrolíferos. Esquemas de fabricación, Instituto Superior de la Energía. Edición Diaz de Santos. Madrid. Pp. 99-101.

Figura 7. Transformación de los resultados de la curva de destilación ASTM a TBP.



(Fuente: Wauquier, 2004)

Tabla 5. Coeficientes para la conversión de los resultados del ensayo ASTM D86 en resultados de TBP atmosférica.

% Volumen destilado	Coeficiente <i>a</i>	Coeficiente <i>b</i>
0	0.9177	1.0019
10	0.5564	1.0900
30	0.7617	1.0425
50	0.9013	1.0179
70	0.8821	1.0226
90	0.9522	1.0110
95	0.8177	1.0355

(Fuente: Wauquier, 2004)

3. MÉTODOS DE CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS HIDROCARBUROS

A pesar del considerable desarrollo de la termodinámica y de las teorías moleculares, la mayoría de los métodos utilizados hoy en día son empíricos, y su utilización exige el conocimiento de valores experimentales. Sin embargo la adquisición de datos experimentales parece ralentizarse, justamente cuando

aumenta la necesidad de conocer valores precisos. Por este motivo, se recurre a métodos predictivos, los cuales no son más que una estimación.

La generalización del empleo de los ordenadores ha permitido realizar con facilidad cálculos que parecían ser relativamente complejos: no obstante, los gráficos y las tablas mantienen todo su interés cuando se desea obtener valores aproximados o se trata de mostrarla sensibilidad de una propiedad en función de las condiciones de operación o de las características de la mezcla.

3.1. CARACTERIZACIÓN NECESARIA EN EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS

Los métodos actuales de cálculo están basados en la hipótesis de que toda mezcla cuyas propiedades deseen conocerse, pueda expresarse por un conjunto de componentes puros y fracciones petrolíferas con punto de ebullición conocido y cuyas proporciones relativas también se conocen.

Debido a la existencia de numerosos isómeros, las mezclas de hidrocarburos que contienen moléculas con elevado número de átomos de carbono difícilmente pueden ser analizadas en detalle. Es habitual, bien agrupar los componentes en torno a los componentes clave de concentración dominante y propiedades conocidas, o bien utilizar el concepto de fracción petrolífera. Es evidente que agrupar en torno a un componente o una fracción no puede utilizarse a menos que la estructura química sea parecida. Debemos notar que disminuirá la precisión en la estimación de ciertas propiedades especialmente sensibles a la estructura molecular.

3.1.1. Características de fracciones petrolíferas

3.1.1.1. Temperatura de ebullición normal de fracciones petrolíferas

Se trata de la temperatura media de ebullición a la presión atmosférica. Esta característica se obtiene por medición directa en el laboratorio. Se expresa en °F ó en °C.

Por el punto de ebullición ha de entenderse la temperatura más alta alcanzable por un líquido, bajo una presión dada de su propio vapor, cuando se evapora con una superficie perfectamente libre, y cuando el calor alcanza la superficie desde el exterior. La temperatura de ebullición depende en parte de la gaseosa, o de otro tipo, la presión sobre su superficie, en parte sobre la profundidad vertical del líquido, y en parte de la fuerza de cohesión entre sus moléculas y la adherencia del líquido a las paredes del recipiente.

Cuando la temperatura de ebullición se mide a presión diferente de la atmosférica normal, es preciso calcular la temperatura de ebullición normal por el método de Sidney Young.

3.1.1.2. Densidad relativa estándar de las fracciones petrolíferas y

Según Wauquier J.P. (1995), la robustez de la caracterización, que tiene una fuerte incidencia en el valor económico del petróleo, es la clasificación de “liviano, mediano y/o pesado” ver tabla 9, característica asociada a la densidad, que puede expresarse en términos de gravedad específica pero que frecuente se expresa en °API (ASTM D-5002, ASTM D-87; ASTM D-1298).

En tal sentido como el petróleo y sus derivados están compuestos principalmente por moléculas de hidrocarburos, su gravedad específica varía inversamente con la relación atómica hidrogeno-carbono. De esta manera las gravedades específicas del petróleo y sus derivados, varían de 0.7 a 1.0, lo que en términos de °API puede variar entre 70 y 5. Como puede verse, la variabilidad de densidad refleja que las composiciones de familias químicas son muy diferentes unas de otras.

La densidad en fracciones petróleo puede ser expresada en términos de gravedad específica y °API. La gravedad específica es la relación de la densidad del hidrocarburo a 15.55 °C (60 °F) y el primer componente a la misma temperatura (ver ecuación 5).

Y la densidad en términos de grados API puede ser expresada en función de la gravedad específica como sigue:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \quad (5)$$

Con:

$^{\circ}API$ = Grados API

γ = Gravedad específica estándar

3.2. CORRECCIÓN SEGÚN HADDEN¹⁶

Aunque la mayor parte del petróleo crudo puede ser calentado a 600 °F (316 °C) sin agrietamiento notable, cuando las temperaturas ASTM exceden 475 °F (246 °C), los gases pueden desplegarse, lo que indica descomposición, que puede

¹⁶ Perry, R.H.; Green, D.W. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition) McGraw-Hill. EE.UU. Section 13, Pp 86.

causar lecturas bajas del termómetro. En ese caso, la corrección siguiente atribuida a S.T. Hadden se puede aplicar:

$$\Delta T_{Corr} = 10^{-1.587+0.004735T} \quad (6)$$

Donde:

T : Temperatura medida, °F

ΔT_{Corr} : Corrección que se añade a T , °F.

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS SEGÚN SU BASE

Se presentan los datos experimentales, resumidos en las siguientes tablas y gráficas, los cuales se obtuvieron a partir de pruebas de destilación ASTM D86-04 de las muestras estudiadas.

Las temperaturas en todas las pruebas fueron medidas con un termómetro de mercurio, de marca ASTM con rango de medición de -2°C a 400°C y precisión de 1°C. El volumen recuperado fue medido con probetas graduadas con rango de medición de 1ml a 100ml y precisión de 1ml. El volumen del residuo fue medido con probetas graduadas con rango de medición de 0ml a 50ml y precisión 0,5ml

Tabla 6. Condición de presión del laboratorio

Presión Barométrica	
Observada	Corregida
96.3 kPa	101.3 kPa
722 mm Hg	760 mm Hg

(Fuente: Autores)

Tabla 7. Resumen de la gravedad API y la gravedad específica de las 10 muestras.

Muestra	°API @ 60°F	Gravedad específica, γ
A1	24.2	0.9088
A2	22.3	0.9200
A3	20.7	0.9297
B1	30.6	0.8729
B2	28.4	0.8849
C1	34.5	0.8524
C2	39.6	0.8270
D1	37.5	0.8373
E1	38.1	0.8343
F1	14.7	0.9679

(Fuente: Autores)

Las tablas 7 a la 16 muestran los datos adquiridos en la destilación ASTM D-86-04 a las muestras estudiadas: en la primera columna el porcentaje de volumen obtenido, en la segunda la corrección del volumen debido a las pérdidas, en la tercera columna la temperatura en °C y °F observada y en la cuarta columna los datos de temperaturas llevados a presión de 760 mm Hg, con la ecuación (4).

Tabla 8. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra A1.

%	%	Prueba X			
		Observado		Corregido	
Volumen Recobrado	Volumen corregido por pérdidas, V_{c_i}	°C	°F	°C	°F
0	0.48	84	183.2	85.6	186.1
5	5.96	131	267.8	132.8	271.1
10	11.44	162	323.6	164.0	327.1
15	16.92	184	363.2	186.1	366.9
20	22.40	207	404.6	209.2	408.5
30	32.88	237	458.6	239.3	462.7
40	43.37	310	590	312.6	594.7
50	53.85	338	640.4	340.7	645.3
60	64.33	339	642.2	341.8	647.2
EP	73.31	346	654.8	348.7	659.7
Recobrado, %		68.5		71.2	
Residuo, %		24		24	
Pérdida, %		7.5		4.8	

(Fuente: Autores)

Tabla 9. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra A2.

%	%	Prueba X			
		Observado		Corregido	
Volumen Recobrado	Volumen corregido por pérdidas, V_{ci}	°C	°F	°C	°F
0	0.18	56	132.8	57.5	135.5
5	5.36	87	188.6	88.6	191.5
10	10.54	121	249.8	122.8	253
15	15.71	137	278.6	138.8	281.9
20	20.89	167	332.6	169.0	336.2
30	31.07	208.5	407.3	210.7	411.2
40	41.25	253.5	488.3	255.9	492.6
50	51.43	285	545	287.5	549.5
60	61.61	305	581	307.6	585.7
70	71.79	306	582.8	308.6	587.5
80	81.96	308	586.4	310.6	591.1
85	87.14	309	588.2	311.6	592.9
90	93.32	314	597.2	316.6	602
EP	94.5	325	617	327.7	621.8
Recobrado, %		92		92.8	
Residuo, %		5.5		5.5	
Pérdida, %		2.5		1.7	

(Fuente: Autores)

Tabla 10. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra A3.

%	%	Prueba X				Prueba X Con Rompedor							
		Volumen Recobrado		Volumen corregido por pérdidas, V_{ci}		Observado		Corregido		Observado		Corregido	
		°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F
0	0.36	98	208.4	99.7	211.4	125	257	126.8	260.2				
5	5.71	157	314.6	158.9	318.1	183	361.4	185.1	365.1				
10	11.07	180	356	182.0	359.7	211	411.8	213.2	415.7				
15	16.43	195	383	197.1	386.8	239	462.2	241.3	466.3				
20	21.79	239	462.2	241.3	466.3	267	512.6	269.4	517				
30	32.14	291	555.8	293.5	560.4	303	577.4	305.6	582.1				
40	42.50	312.5	594.5	315.1	599.2	325	617	327.7	621.8				
50	52.86	321	609.8	323.7	614.6	341	645.8	343.8	650.8				
60	63.21	332	629.6	334.7	634.5	356	672.8	358.8	677.9				
70	73.57	345	653	347.8	658	364	687.2	366.9	692.4				
80	83.93	350	662	352.8	667	374	705.2	376.9	710.4				
85	89.29	358	676.4	360.8	681.5	380	716	382.9	721.3				
90	94.64	350	662	352.7	666.9								
EP	96	351.5	664.7	353.2	667.8								
Recobrado, %		91		92.7		86		87.0					
Residuo, %		4		4		11		11					
Pérdida, %		5		3.3		3		2.0					

(Fuente: Autores)

Tabla 11. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra B1.

%	%	Prueba X			
		Observado		Corregido	
Volumen Recobrado	Volumen corregido por pérdidas, V_{ci}	°C	°F	°C	°F
0	0.54	67	152.6	68.5	155.4
5	6.08	95	203	96.7	206
10	11.62	115	239	116.7	242.1
15	17.15	129	264.2	130.8	267.5
20	22.69	158.5	317.3	160.4	320.8
30	33.23	215	419	217.2	423
40	43.77	254	489.2	256.4	493.5
50	54.31	298	568.4	300.6	573
60	64.85	285	545	287.5	549.5
70	75.38	305	581	307.6	585.7
80	85.92	293	559.4	295.5	564
85	91.46	293	559.4	295.5	564
EP	96	293	559.4	295.5	564
Recobrado, %		89		91.5	
Residuo, %		4		4	
Pérdida, %		7		4.5	

(Fuente: Autores)

Tabla 12. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra B2

%	%	Prueba X			
		Observado		Corregido	
Volumen Recobrado	Volumen corregido por pérdidas, V_{ci}	°C	°F	°C	°F
0	0.58	78	172.4	79.6	175.2
5	6.17	110.5	230.9	112.2	234
10	11.75	134.5	274.1	136.3	277.4
15	17.33	151.5	304.7	153.4	308.1
20	22.92	174.5	346.1	176.5	349.7
30	33.50	180	356	182.0	359.7
40	44.08	240	464	242.3	468.2
50	54.67	258	496.4	260.4	500.7
60	65.25	271	519.8	273.4	524.2
70	75.83	322	611.6	324.7	616.4
80	86.42	319	606.2	321.7	611
EP	89	310	590	312.6	594.7
Recobrado, %		82		84.5	
Residuo, %		11		11	
Pérdida, %		7		4.5	

(Fuente: Autores)

Tabla 13. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra C1. (Fuente: Autores)

%	%	Prueba X			
		Observado		Corregido	
Volumen Recobrado	Volumen corregido por pérdidas, V_{c_i}	°C	°F	°C	°F
0	0.29	57	134.6	58.5	137.3
5	5.57	102.5	216.5	104.2	219.5
10	10.86	123	253.4	124.8	256.6
15	16.14	144.5	292.1	146.4	295.5
20	21.43	162	323.6	164.0	327.1
30	31.71	200.5	392.9	202.6	396.7
40	42	259	498.2	261.4	502.5
50	52.29	299	570.2	301.6	574.8
60	62.57	327	620.6	329.7	625.5
70	72.86	330	626	*332.7	630.9
80	83.14	340	644	342.6	648.7
85	88.43	354	669.2	356.6	673.9
90	93.71	357	674.6	359.5	679.1
EP	95	367	692.6	369.5	697.1
Recobrado, %		91		92.3	
Residuo, %		5		5	
Pérdida, %		4		2.7	

Tabla 14. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra C2. (Fuente: Autores)

%	%	Prueba X			
		Observado		Corregido	
Volumen Recobrado	Volumen corregido por pérdidas, V_{c_i}	°C	°F	°C	°F
0	0.29	48.5	119.3	49.9	121.9
5	5.57	74	165.2	75.6	168
10	10.86	92	197.6	93.6	200.6
15	16.14	106	222.8	107.7	225.9
20	21.43	124	255.2	125.8	258.4
30	31.71	162	323.6	164.0	327.1
40	42	217	422.6	219.2	426.6
50	52.29	265	509	267.4	513.4
60	62.57	310	590	312.6	594.7
70	72.86	320	608	322.7	612.8
80	83.14	304.5	580.1	307.1	584.8
85	88.43	312.5	594.5	315.1	599.2
90	93.71	311.5	592.7	314.1	597.4
EP	97	324.5	616.1	327.2	620.9
Recobrado, %		93		94.3	
Residuo, %		3		3	
Pérdida, %		4		2.7	

Tabla 15. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra D1.

% Volumen Recobrado	% Volumen corregido por pérdidas, V_{c_i}	Prueba X			
		Observado		Corregido	
		°C	°F	°C	°F
0	0.36	53	127.4	54.5	130
5	5.71	90	194	91.6	196.9
10	11.07	110.5	230.9	112.2	234
15	16.43	130	266	131.8	269.3
20	21.79	148	298.4	149.9	301.8
30	32.14	184	363.2	186.1	366.9
40	42.5	229.5	445.1	231.8	449.2
50	52.86	280.5	536.9	283.0	541.4
60	63.21	322.5	612.5	325.2	617.3
70	73.57	334	633.2	336.7	638.1
80	83.93	335	635	337.7	639.9
85	89.29	340	644	342.8	649
90	94.64	330	626	332.7	630.9
EP	95	330	626	332.7	630.9
Recobrado, %		90		91.7	
Residuo, %		5		5	
Pérdida, %		5		3.3	

(Fuente: Autores)

Tabla 16. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra E1.

% Volumen Recobrado	% Volumen corregido por pérdidas, V_{c_i}	Prueba X			
		Observado		Corregido	
		°C	°F	°C	°F
0	0.29	80	176	81.6	178.9
5	5.57	117	242.6	118.8	245.8
10	10.86	133	271.4	134.8	274.7
15	16.14	150	302	151.9	305.4
20	21.43	166	330.8	168.0	334.4
30	31.71	199	390.2	201.1	394
40	42	249.5	481.1	251.9	485.3
50	52.29	288	550.4	290.5	554.9
60	62.57	314	597.2	316.6	602
70	72.86	320	608	322.7	612.8
80	83.14	338	640.4	340.7	645.3
85	88.43	336	636.8	338.7	641.7
90	93.71	335	635	337.7	639.9
EP	97	348.5	659.3	351.3	664.3
Recobrado, %		93		94.3	
Residuo, %		3		3.0	
Pérdida, %		4		2.7	

(Fuente: Autores)

Tabla 17. Resultado de la destilación ASTM D86-04 de la Muestra F1.

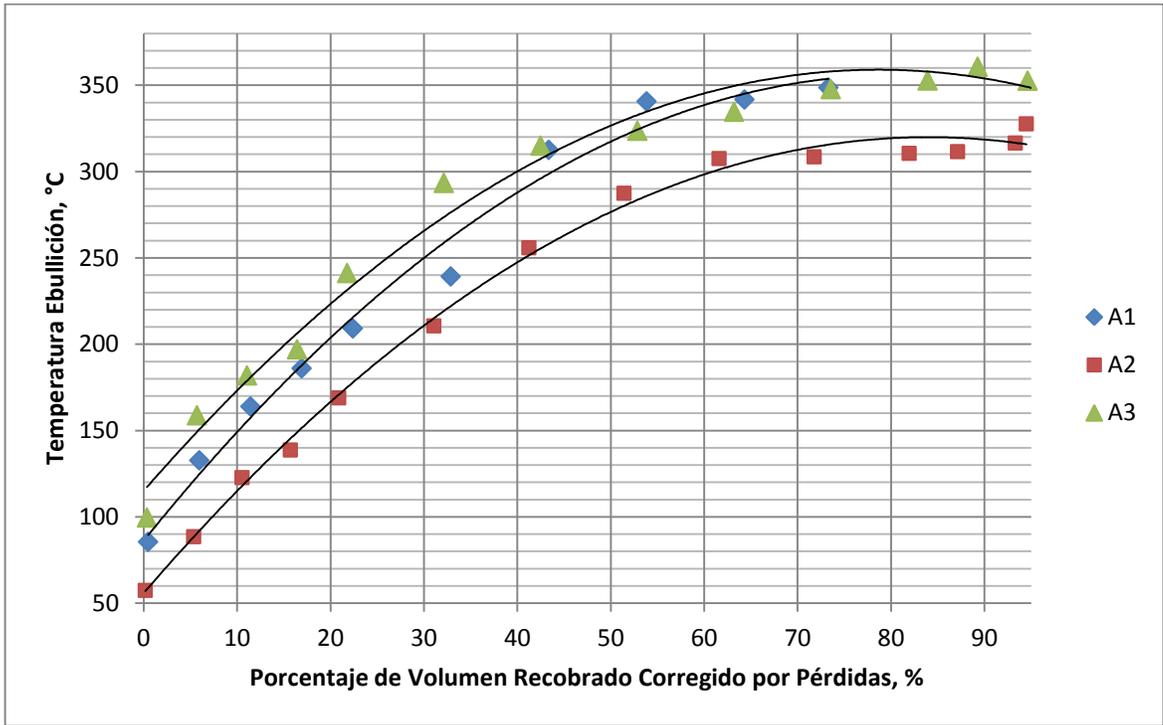
%	%	Prueba X			
		Observado		Corregido	
Volumen Recobrado	Volumen corregido por pérdidas, V_{ci}	°C	°F	°C	°F
0	0.42	91	195.8	92.6	198.7
5	5.83	138.5	281.3	140.4	284.6
10	11.25	167	332.6	169.0	336.2
15	16.67	191	375.8	193.1	379.6
20	22.08	234	453.2	236.3	457.3
30	32.5	304	579.2	306.6	583.9
40	42.92	321	609.8	323.7	614.6
50	53.33	330.5	626.9	333.2	631.8
60	63.75	347.5	657.5	345.2	653.4
70	74.17	353	667.4	350.8	663.4
80	84.58	359.5	679.1	357.3	675.1
EP	86	371	669.8	368.8	695.8
Recobrado, %		81		82.7	
Residuo, %		14		14	
Pérdida, %		5		3.3	

(Fuente: Autores)

Con los datos de las tablas 7 a 16, se realizan las respectivas curvas ASTM preliminar corrigiendo el volumen por pérdidas. (Ver figuras 8 a 11).

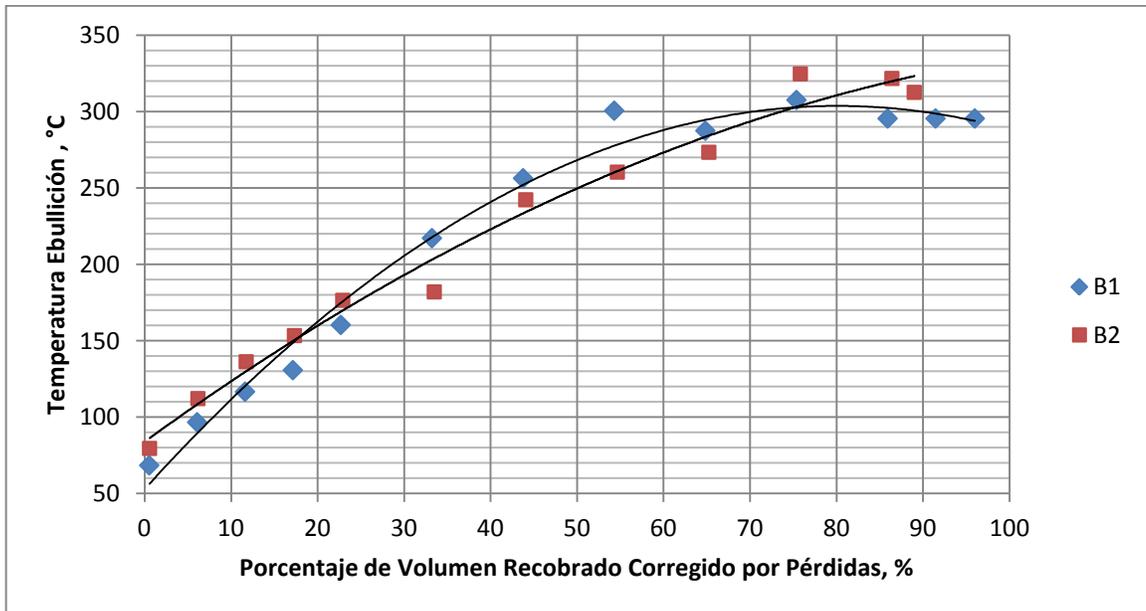
Con los datos experimentales de las figuras 8 a 11 se realizó la curva ASTM y se extrapoló para obtener estos valores de temperatura normal de ebullición (T_b), en función de la línea de tendencia de cada curva.

Figura 8. Curvas ASTM preliminares del campo A



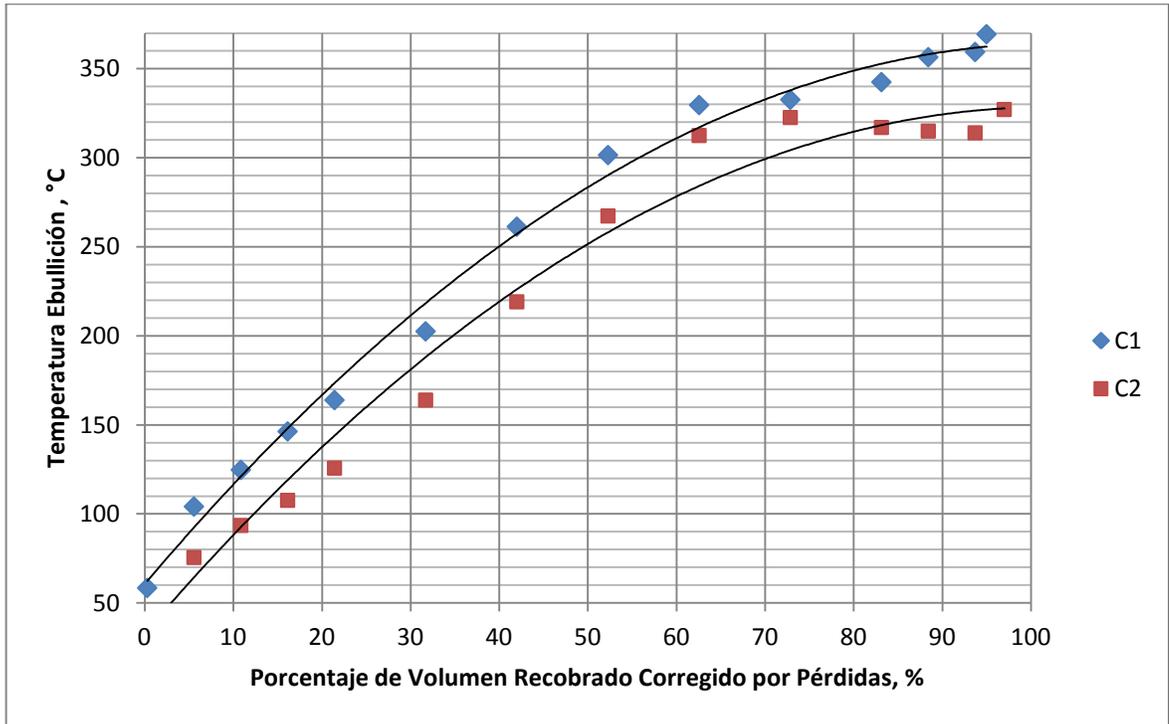
(Fuente: Autores)

Figura 9. Curvas ASTM preliminares del campo B



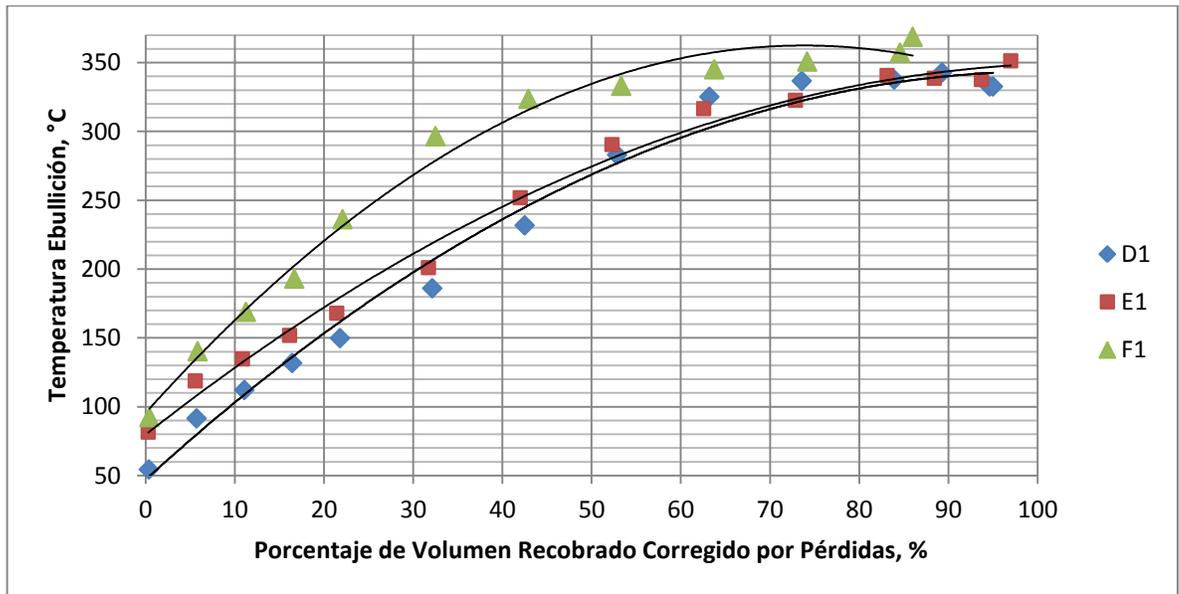
(Fuente: Autores)

Figura 10. Curvas ASTM preliminares del campo C



(Fuente: Autores)

Figura 11. Curvas ASTM preliminares de los campos D, E y F



(Fuente: Autores)

A continuación, los datos de la destilación ASTM D-86 se muestran corregidos por presión atmosférica y las temperaturas superiores a 475°F (246 °C) se corrigen por craqueo según S. T Hadden, según la ecuación (6), luego los resultados obtenidos se tabulan en la tabla 17.

Tabla 18. Conversión de los datos de la curva ASTM a presión atmosférica en TBP.

Muestra	% Recobrado	ASTM D-86	TBP
		Prueba X °C	Prueba X °C
A1	0	84.2	58.5
	10	147.1	129.6
	30	247.9	247.3
	50	315.3	330.1
	70	349.2	380.5
	90	369.6	414.9
A2	0	55.8	32.1
	10	115.0	96.2
	30	210.8	206.2
	50	276.7	285.3
	70	312.6	333.0
	90	328.6	356.4
A3	0	97.4	70.7
	10	172.9	156.6
	30	268.0	269.4
	50	329.1	347.4
	70	353.3	386.9
	90	365.7	408.7
B1	0	65.9	41.5
	10	122.6	104.1
	30	216.5	212.1
	50	279.1	288.0
	70	310.5	330.4
	90	331.5	353.3

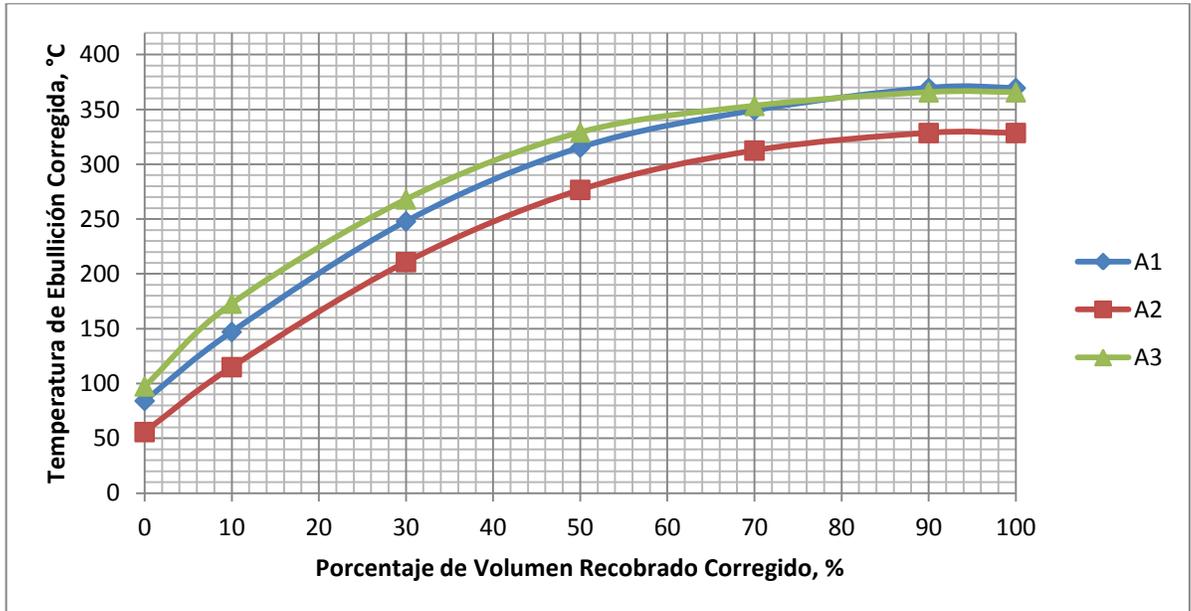
Tabla 17(Continuación)

Muestra	% Recobrado	ASTM D-86	TBP
		Prueba X °C	Prueba X °C
B2	0	78.8	53.5
	10	123.4	104.9
	30	192.9	187.8
	50	249.5	255.5
	70	293.2	309.8
	90	324.1	348.3
C1	0	56.8	33.0
	10	116.3	97.5
	30	210.5	205.9
	50	282.1	291.3
	70	330.8	356
	90	356.9	395.3
C2	0	46.8	23.7
	10	88.2	68.5
	30	181.2	175.7
	50	251.7	257.9
	70	299.5	317.2
	90	324.7	351.5
D1	0	51.1	27.7
	10	107.2	88.1
	30	201.6	196.7
	50	272.6	285.7
	70	320.0	352.2
	90	343.9	386.8
E1	0	79.8	54.4
	10	128.4	110.1
	30	211.1	206.5
	50	274.6	282.9
	70	318.7	340.5
	90	343.7	376.5
F1	0	99.8	73.0
	10	157.2	140.1
	30	262.5	263.3
	50	328.6	346.7
	70	355.3	393.0
	90	362.8	403.5

(Fuente: Autores)

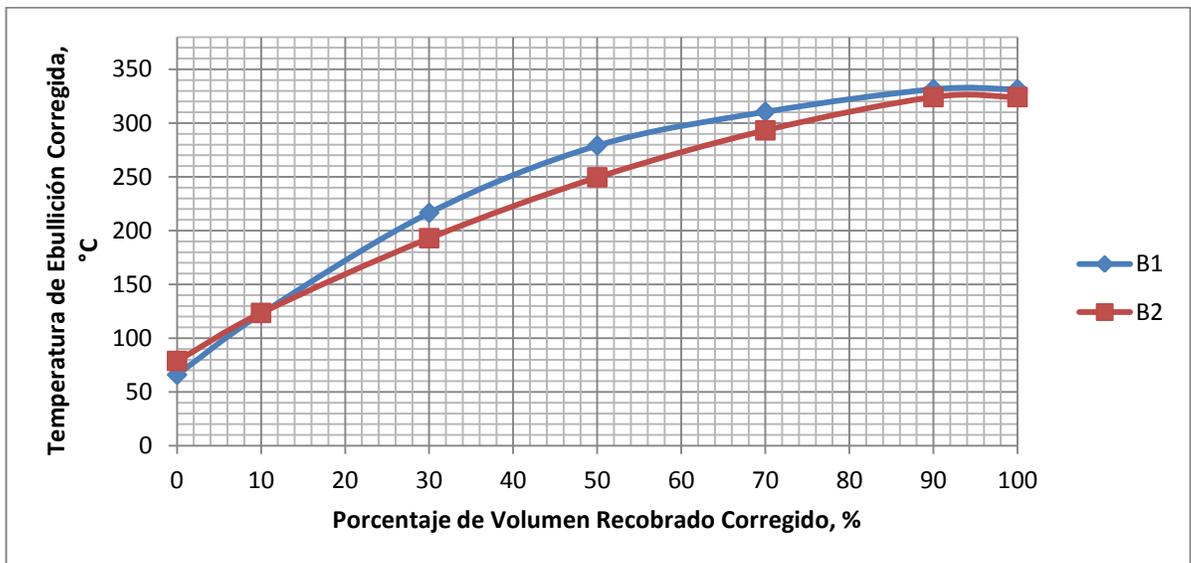
Para lograr una visualización más amplia de los datos plasmados en la anterior tabla se procede a realizar las respectivas gráficas donde se muestran las curvas ASTM finales (ver figuras 12-15).

Figura 12. Curvas de destilación ASTM final, Campo A



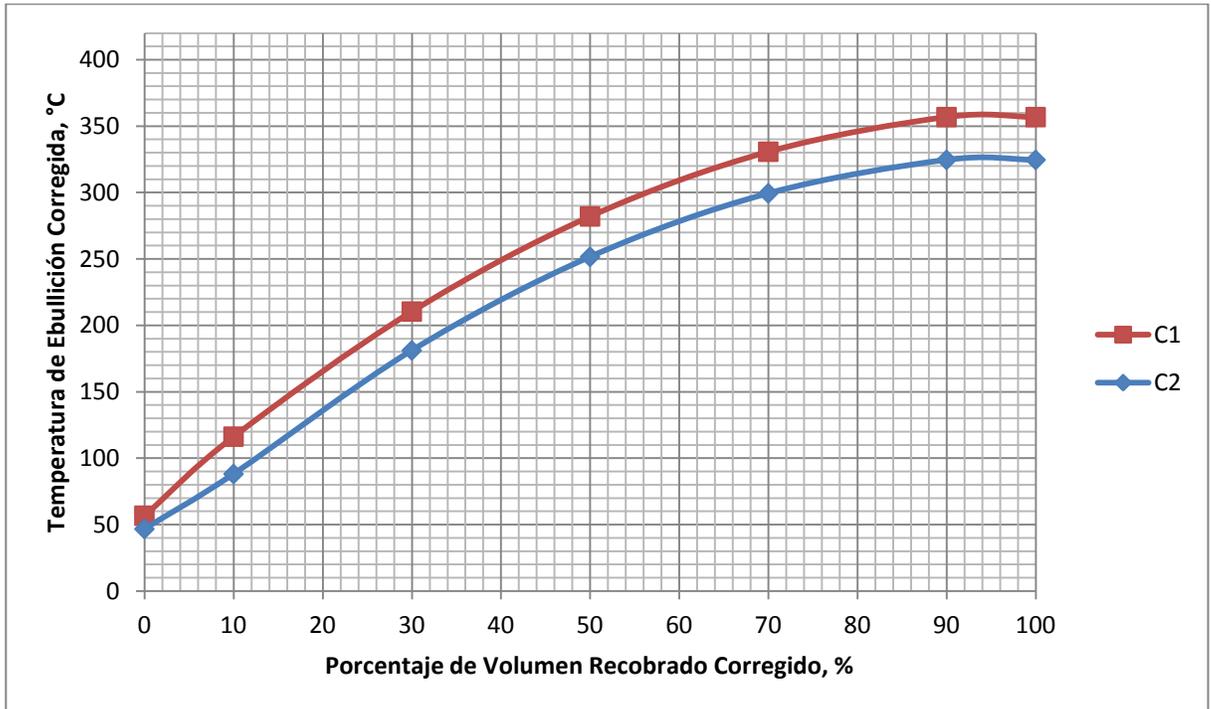
(Fuente: Autores)

Figura 13. Curvas de destilación ASTM final, Campo B



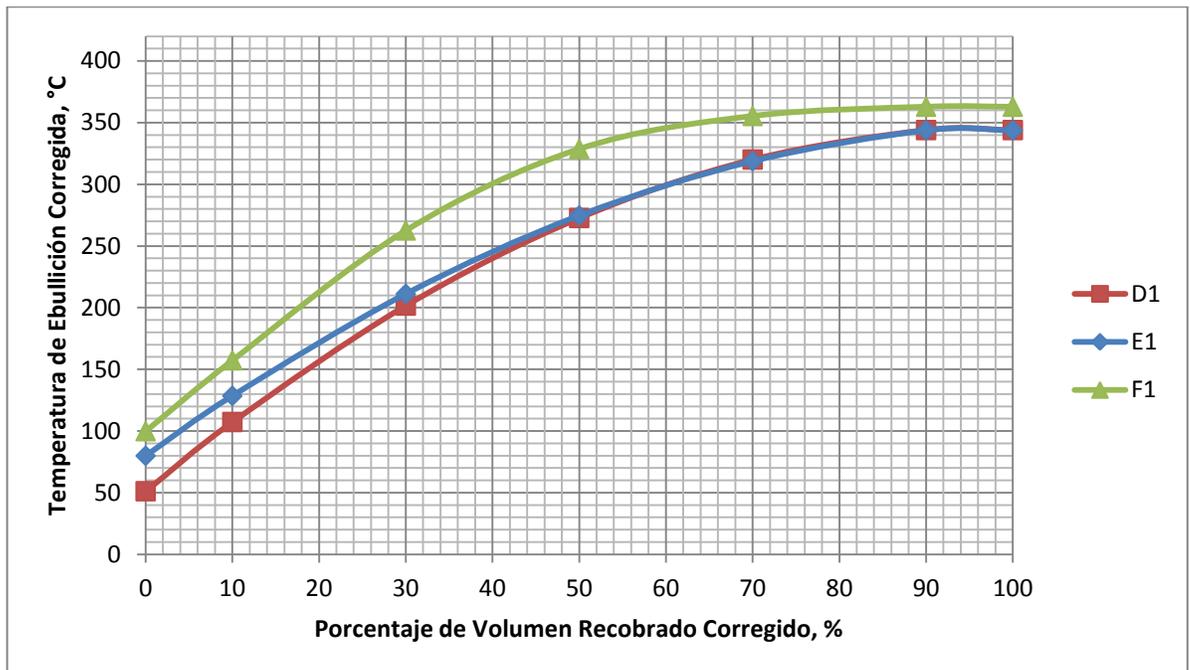
(Fuente: Autores)

Figura 14. Curvas de destilación ASTM final, Campo C



Fuente: Autores

Figura 15. Curvas de destilación ASTM finales, Campos D, E y F



Fuente: Autores

4.1. FACTOR DE CARACTERIZACIÓN DE WATSON-MURPHY, K_W ¹⁷

El factor de caracterización K_W fue introducido por los investigadores de la Sociedad «Universal Oil Products Co.». Este método sirve para calcular el factor de caracterización de aceites de petróleo a partir de la gravedad API de los pseudo-componentes y los datos de destilación o de la viscosidad.

Este "factor K_W " concepto fue desarrollado en la década de 1930 como un método para dar cuenta de la composición de reservas de petróleo. Dicho factor forma parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación hidrógeno-carbono (por tanto a su carácter químico) y que su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de carbono.

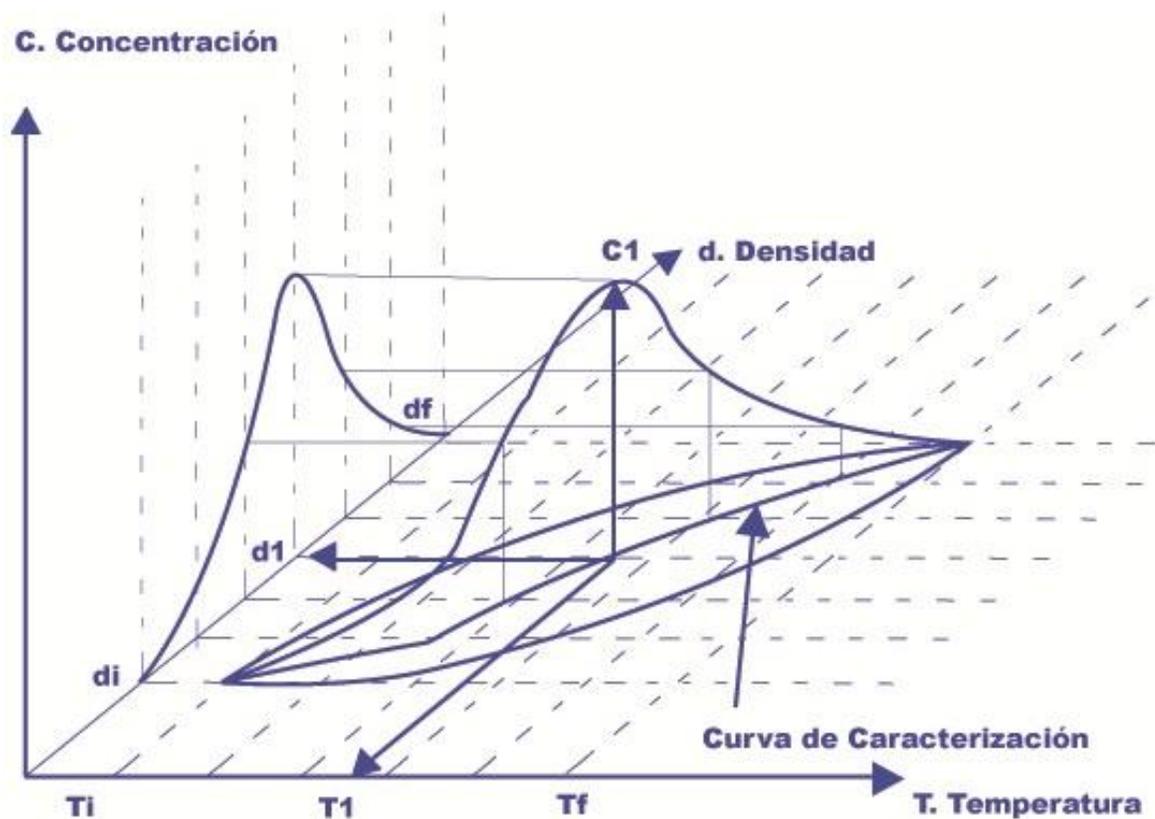
El punto de ebullición no es suficiente para definir las propiedades termofísicas necesarios para los cálculos de ingeniería química. Suelen utilizar las correlaciones termofísicas basado en seudo-componentes como la temperatura de ebullición volumétrica, gravedad específica, y el peso molecular (en particular, compuestos aromáticos, provocan errores en este parámetro).

El fundamento del factor K_W , resulta de un estudio más profundo de las curvas de destilación. Supongamos conocer teóricamente la densidad, temperatura de ebullición y concentración de todos los hidrocarburos de un petróleo o fracción. La representación en un plano densidad (d) – temperatura (T) de tal mezcla ideal sería la superficie A de la figura.16, T_1 sería la temperatura de ebullición de una fracción de densidad media dm_1 , siendo válido el mismo razonamiento para una densidad y una temperatura media de ebullición. Sí en cada punto d, T ; agregamos una ordenada C (concentración), que conocemos dado el carácter ideal de nuestro planteo, tendríamos una representación en el espacio $d; T; C$ de nuestro petróleo o corte.

¹⁷ Cerutti, A. A (2002). La Refinación del petróleo., Tomo I, Ed. IAPG., Pp. 30-33.

Los planos $d = cte$, en su intersección con la figura en el espacio $d; T; C$, representan las curvas de distribución de los puntos de ebullición con respecto a cada densidad, la intersección de los planos $T = cte$, las curvas de distribución de las densidades con respecto a cada temperatura de ebullición.

Figura 16. Curva tridimensional de destilación ($d; T; C$), Curva de Caracterización.



(Fuente: Cerutti, 2002)

En una destilación ideal a cada temperatura leída en el termómetro, le correspondería el pasaje de todos los hidrocarburos de ese punto de ebullición y de una densidad media dm , figura.15. A cada punto T_i ; dm_i le corresponde un punto C_i , perpendicular al plano, todos los puntos C_i , correspondientes a T_i ; dm_i , conforman una curva alabeada en el espacio, que será la curva de destilación

tridimensional de nuestro petróleo o corte. La proyección sobre el plano $d; T$, es llamada "curva de caracterización" de un corte o petróleo.

La ubicación relativa en el plano $d; T$ de la curva de caracterización de un petróleo o corte, puede ser expresada por un índice numérico.

Así, se ha definido un factor de caracterización K_W para los hidrocarburos puros que depende únicamente de sus puntos de ebullición (ASTM D86 o ASTM D-1160) y de su densidad (ASTM D-1298).

$$K_W = \frac{(T_b)^{1/3}}{\gamma} \quad (7)$$

Con:

T_b = Temperatura de ebullición promedia cúbica [R].

γ = Gravedad específica estándar.

K_W = Factor de caracterización de Watson.

Es un parámetro intermedio en numerosos métodos de cálculo. Para los cortes petrolíferos obtenidos por destilación de un mismo crudo de petróleo el factor de Watson K_W es generalmente constante cuando las temperaturas de ebullición son superiores a 200 °C.

Así, la K_W de los hidrocarburos para las diferentes series químicas son los siguientes:¹⁸

- Compuestos parafínicos tienen un K_W del orden de 12.5 a 13.
- Compuestos nafténicos, del orden de 10.5 a 12.5.
- Compuestos aromáticos, del orden menor de 10.5

¹⁸ Speight. J.G (2002). Handbook of Petroleum Product Analysis. Honeywell Company. Edit., John Wiley Sons, Inc.,. New Jersey. Pp 140 -146.

Debido a la utilización de los datos de promedio y la salida de un valor que cae dentro de un rango estrecho, es cuestionable si este factor de caracterización ofrece información realista o fiable. La determinación de sí o no una materia prima es parafínica es un problema, pero hay que preguntarse si hay una diferencia real entre las materias primas cuando el factor de caracterización es de 12,4 o 12,5 o incluso entre las materias primas que tienen factores de caracterización de 12,4 y 13,0. A medida que la complejidad de los aumentos de materias primas desde el petróleo hasta aceite pesado, especialmente con la considerable superposición de los tipos de compuestos, tiene que haber serias dudas sobre la fiabilidad de la cantidad obtenida por este método.

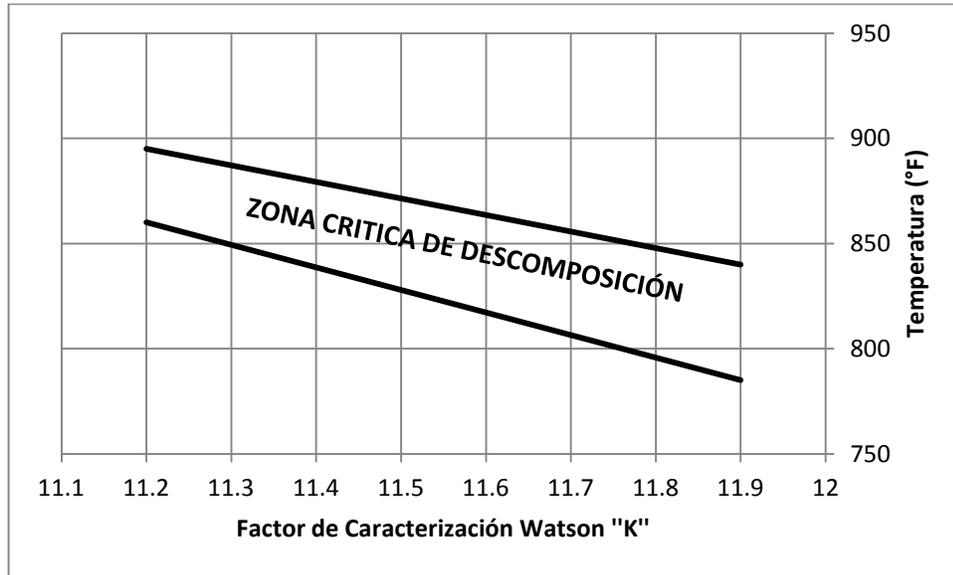
La premisa subyacente de la definición de estos métodos o clasificación es la uniformidad de la naturaleza molecular de las materias primas. Este hecho no es el caso, y cuando las mezclas se emplean como materias primas, los métodos no tienen en cuenta las posibles interacciones entre los constituyentes de cada miembro de la mezcla.

El gráfico siguiente es una guía para las temperaturas críticas agrietamiento (figura 15). Este gráfico muestra un diagrama de un rango de temperaturas dentro del cual el aceite comenzará a agrietarse. Esto se correlaciona con el factor K_W .

La mayoría de residuo a 700 °F como punto de corte. El grado de agrietamiento en o por encima de la “zona de descomposición crítica” será una función de la temperatura y el tiempo de permanencia del aceite a esa temperatura.

Un craqueo significativo del aceite arroja pobres resultados de calidad al someterlo a temperaturas por encima de la zona crítica.

Figura 17. Zona de craqueo crítico.



(Fuente: Cerutti, 2002)

4.1.1. Temperatura media volumétrica

Para extender la aplicación de este factor de caracterización a las mezclas complejas de hidrocarburos como son las fracciones del petróleo, ha sido necesario introducir el concepto de temperatura media ponderada de ebullición, calculada a partir de las curvas de destilación ASTM o TBP. La temperatura media ponderada, se define a partir de la temperatura a la que destila el 10, 30, 50, 70 o 90% del producto estudiado. En la fórmula de cálculo de K_W sustituirá a la temperatura de ebullición.

Se define de la siguiente forma:

- Para un crudo, a partir de su curva de destilación ASTM, la temperatura promedio volumétrica es:

$$T = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \quad (8)$$

Donde:

T_{10} : Temperatura de destilación ASTM al 10%, °F

T_{30} : Temperatura de destilación ASTM al 30%, °F

T_{50} : Temperatura de destilación ASTM al 50%, °F

T_{70} : Temperatura de destilación ASTM al 70%, °F

T_{90} : Temperatura de destilación ASTM al 90%, °F

T : Punto de ebullición promedio volumétrico, °F.

Donde T_i representa la temperatura a la que se ha destilado un i % del producto.

De esta forma se puede calcular de forma rápida el K_W de una fracción del petróleo a partir de datos fácilmente disponibles como su densidad y su curva de destilación. Este valor del K_W comprendido entre 10 y 13 se definirá, al igual que para los productos puros, el carácter químico de la fracción. Se trata de una indicación muy valiosa, y muy utilizada en el refino, aunque proporciona menos precisión que la que se obtiene por los métodos físicos más modernos existentes.

Para evaluar los datos experimentales, se obtuvo K_w mediante el método UOP 375 – 07: Cálculo del Factor de Caracterización UOP y Estimación del Peso Molecular de los Crudos:¹⁹

1. Se corrigen los datos de destilación por presión con la ecuación (1).
2. Se corrigen el volumen recobrado por perdidas con la ecuación (2) y (3).
3. Ahora se corrigen los datos por craqueo térmico según la ecuación (6).
4. Se calcula el punto de ebullición promedio volumétrico con la ecuación (8), °F.
5. Se calcula la pendiente de destilación, F/%vol.:

$$S = \frac{T_{90} - T_{10}}{80} \quad (9)$$

Donde:

T_{10} y T_{90} : Definidas Ecuación (8).

¹⁹ Calculation of UOP Characterization Factor and Estimation of Molecular Weight of Petroleum Oils. UOP Method 375 - 07. Honeywell Company. 12 - 13.

S: Pendiente de destilación, °F/%vol.

6. Se calcula el punto de ebullición promedio cúbico, °F:

$$T_b = A + TE \quad (10)$$

Donde:

A: Definida por la ecuación (11).

T_b: Punto de ebullición promedio cúbica.

E: Definido por la ecuación (12).

T: Punto de ebullición promedio volumétrico, °F (ecuación 8)

$$A = -0.581S^2 - 1.339S \quad (11)$$

Donde:

A: Factor de corrección.

S: Definida ecuación (9).

$$E = 0.000297S^2 + 0.001438S + 1 \quad (13)$$

Donde:

E: Factor de corrección.

S: Definida ecuación (9).

7. Se calcula el factor de caracterización Kw con la ecuación (7), realizando la conversión de la **T_b** de grados Fahrenheit a Rankine, los datos utilizados se encuentran en la tabla 17.

Con los datos plasmados en la cuarta (4ª) columna de la tabla 17, se procede a calcular todos los parámetros necesarios (ecuación 8, seguidas las ecuaciones 9-12

y finalmente la ecuación 7), para encontrar el factor de caracterización **Kw**, cuyos valores se encuentran en la tabla 18.

Tabla 19. El factor Kw a partir de la gravedad API y la destilación ASTM (Corregida a 760 mm Hg).

Muestra	Temperatura promedio volumétrica, °F	Temperatura de ebullición promedio cúbico, °F	Pendiente destilación (S), °F/% volumen	Gravedad específica, γ	Factor K_w
A1	546.5	535.2	5.41	0.9088	10.99
A2	479.7	464.5	5.21	0.9200	10.59
A3	568	556.3	4.74	0.9297	10.81
B1	485.7	471.0	5.10	0.8729	11.19
B2	457.9	443.8	4.92	0.8849	10.92
C1	498.8	480.5	5.81	0.8524	11.49
C2	444.3	425.6	5.72	0.8270	11.61
D1	480.3	462.2	5.73	0.8373	11.62
E1	491.5	476.3	5.24	0.8343	11.72
F1	559.9	546.7	5.03	0.9679	10.35

(Fuente: Autores)

Los valores para el factor de caracterización K_w de Watson, de manera que según el rango, las muestras: A1, A2, A3, B1 B2, C1, C2, D1 y E1 son base nafténica, mientras la muestra F1 es de base aromática.

4.2. PESO MOLECULAR

El peso medio molecular de la fracción C_{7+} de los petróleos crudos se estima a partir de la gravedad API y los datos de destilación, en este escrito para tal fin se utilizaba el método 375-86 de la UOP.

$$MW = \text{anti log} \left[I * M + J + \left(\frac{L}{M} \right) \right] \quad (13)$$

Donde:

$$I = -0.000067214393\gamma^2 - 0.0013189667\gamma + 0.002322975 \quad (14)$$

$$J = 1.496307\gamma^2 - 2.4028499\gamma + 2.7013135 \quad (15)$$

$$L = -166.84095\gamma^2 + 240.43988\gamma - 92.008149 \quad (16)$$

La media del punto de promedio, °F, como sigue:

$$M = \frac{T_b + F + TH}{2} \quad (17)$$

Donde:

T_b : Definido por la Ecuación (10)

F : Definido por la Ecuación (18)

H : Definido por la Ecuación (19)

M : Media del punto de ebullición promedio, °F

T : Punto de ebullición promedio volumétrico (Ecuación 8)

$$F = -1.901 S^2 - 7.498 S \quad (18)$$

Donde:

F : Factor de corrección

S : Pendiente de la destilación (Ecuación 9)

$$H = 0.000328 S^2 + 0.006081 S + 1 \quad (19)$$

Donde:

H : Factor de corrección

S : Pendiente de la destilación (Ecuación 9)

Tabla 20. Peso Molecular a partir de los datos de la curva ASTM.

Muestra	S °F/% vol.	γ	I	J	L	F	H	M °F	MW (g/mol)
A1	5.41	0.9088	0.001	1.753	-11.3	-96.1	1.042	506	187
A2	5.21	0.9200	0.001	1.757	-12.0	-90.6	1.041	437	155
A3	4.74	0.9297	0.001	1.761	-12.7	-78.2	1.036	533	195
B1	5.10	0.8729	0.001	1.744	-9.25	-89.7	1.040	444	166
B2	4.92	0.8849	0.001	1.747	-9.89	-82.8	1.038	418	153
C1	5.81	0.8524	0.001	1.740	-8.28	-107.8	1.046	447	172
C2	5.72	0.8270	0.001	1.738	-7.27	-105.1	1.046	393	153
D1	5.73	0.8373	0.001	1.738	-7.66	-105.3	1.046	430	167
E1	5.24	0.8343	0.001	1.738	-7.54	-91.6	1.041	448	177
F1	5.03	0.9679	0.001	1.777	-15.6	-85.71	1.039	521	182

(Fuente: Autores)

4.3. PROPIEDADES ADICIONALES²⁰

Valores pseudocríticos en los petróleos crudos. Estas propiedades, deben estimarse a partir de propiedades características tales como la temperatura de ebullición promedio medio y la gravedad específica.

La estimación de los dos parámetros: temperatura y presión pseudocríticas, debe realizar con un solo método para que resulten coherentes.

Se emplea el procedimiento de el API Technical Data Book, donde se sugiere las siguientes correlaciones de Riazi para determinar tanto la temperatura como la presión pseudocrítica.

²⁰ Parra, R., 1985. Diseño, Construcción, Montaje y Puesta en marcha de un equipo de destilación de hidrocarburos líquidos, Pp. 27-28

4.3.1. Temperatura Seudocrítica

$$sT_C = 24.2187 * T^{0.58848} * \gamma^{0.3596} \quad (20)$$

Con:

sT_C : Temperatura Seudocrítica, [R].

γ : Gravedad específica a 60 °F.

T : Temperatura de Ebullición Promedio Medio, [R].

4.3.2. Presión Seudocrítica

$$sP_C = 3.12281(10^9) * T^{-2.3125} * \gamma^{2.3021} \quad (21)$$

Donde:

sP_C : Presión Seudocrítica, [Psia].

γ : Gravedad específica a 60 °F.

T : Temperatura de Ebullición Promedio Medio, [R].

Tabla 21. Propiedades Seudocríticas de las muestras estudiadas.

Muestra	γ	sTc	
		R	Psia
A1	0.9088	1335	820
A2	0.9200	1289	968
A3	0.9297	1368	786
B1	0.8729	1267	914
B2	0.8849	1252	990
C1	0.8524	1259	885
C2	0.827	1201	991
D1	0.8373	1236	909
E1	0.8343	1253	856
F1	0.9679	1381	836

(Fuente: Autores)

4.4. CORECCIÓN GENERALIZADA DE WHITSON

Whitson (1980) sugiere que el factor de Watson puede correlacionarse con el peso molecular (M) y la gravedad específica (γ) en la siguiente expresión:²¹

$$K_w \approx 4.5579 \left(\frac{M^{0.15178}}{\gamma^{0.84573}} \right) \quad (22)$$

Donde:

K_w : Factor de caracterización de Watson.

M : Peso molecular de la fracción C_{7+} .

γ : Gravedad específica de la fracción C_{7+} .

La tabla 21 muestra los valores obtenidos a partir de la correlación generalizada de Whitson para las muestras de los campos en estudio:

Tabla 22. Factores de caracterización de los crudos por Whitson.

Muestra	$\gamma@60^\circ\text{F}$	M (g/mol)	Factor Kw Whitson
A1	0.9088	187	10.93
A2	0.9200	155	10.73
A3	0.9297	195	10.97
B1	0.8729	166	11.33
B2	0.8849	153	11.07
C1	0.8524	172	11.65
C2	0.827	153	11.75
D1	0.8373	167	11.77
E1	0.8343	177	11.86
F1	0.9679	182	10.49

(Fuente: Autores)

²¹ Ahmed, T., 2007. Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 63-99.

Los valores para el factor de caracterización Kw a partir de la correlación de Whitson, de manera que según el rango todas las muestras son base nafténica.

4.5. CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VISCOSIDAD – GRAVEDAD (VGC) DE CRUDOS²².

La constante de viscosidad – gravedad (VGC) es una función útil para la caracterización aproximada de las fracciones viscosas del petróleo. Es relativamente insensible al peso molecular y está relacionada con la composición de los fluidos, si se expresa en términos de ciertos elementos estructurales. Valores de VGC cercanos a 0.8 indican muestras de carácter parafínico, mientras que valores cercanos a 1.0 indican preponderancia de estructuras aromáticas. Tal como otros indicadores de la composición de hidrocarburos el VGC no debe ser utilizado indiscriminadamente en aceites residuales, materiales asfálticos, o muestras contaminadas con cantidades apreciables de compuestos no hidrocarburos.

Este método requiere calcular la viscosidad a 40°C (104°F) y la densidad a 15.55°C (60°F). A partir de estos datos se utiliza la siguiente ecuación para calcular el VGC:

$$VGC = \frac{G - 0.0664 - 0.1156 * \log(V - 5.5)}{0.94 - 0.109 * \log(V - 5.5)} \quad (23)$$

Donde:

G: Densidad a 15.55°C, (g/ml)

V: Viscosidad cinemática a 40°C, (cst)

²² Standard Test Method for Calculation of Viscosity-Gravity Constant (VGC) of Petroleum Products, Designation: D2501 - 91 (Reapproved 2005). Copyright ASTM International. Asesoría ingeniero Oscar Fabián Ramírez Jaramillo del Laboratorio de Evaluación y Caracterización de Crudos.

Los valores de VGC de 0,8 equivalen a una muestra parafínica, a medida que aumenta el VGC aumenta el contenido de nafténicos hasta llegar a 0,9 que corresponde a una muestra nafténica. En aumento de VGC después de 0,9 aumenta el contenido de aromáticos hasta llegar a 0,98 que corresponde a una muestra aromática.

Los datos de viscosidad se determinaron experimentalmente midiendo el tiempo para un volumen de petróleo crudo que fluye por gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado (ASTM D-445: Metodo de prueba para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y ópacos). Con los datos de viscosidad cinemática se procede a calcular la constante de Viscosidad-Gravedad (ver tabla 22) para las muestras de estudio con la ecuación 23 .

Tabla 23. Viscosidad cinemática a 40°C (104°F) y Constante de Viscosidad-Gravedad (VGC).

Muestra	$\rho@15^{\circ}\text{C}$ (gr/ml)	$\mu_o@40^{\circ}\text{C}$ (cst)	VGC
A1	0.9090	22.895	0.869
A2	0.9202	41.835	0.875
A3	0.9299	37.940	0.888
B1	0.8731	17.825	0.829
B2	0.8851	14.955	0.847
C1	0.8526	10.946	0.815
C2	0.8272	6.373	0.811
D1	0.8375	7.696	0.810
E1	0.8345	6.734	0.815
F1	0.9681	183.144	0.924

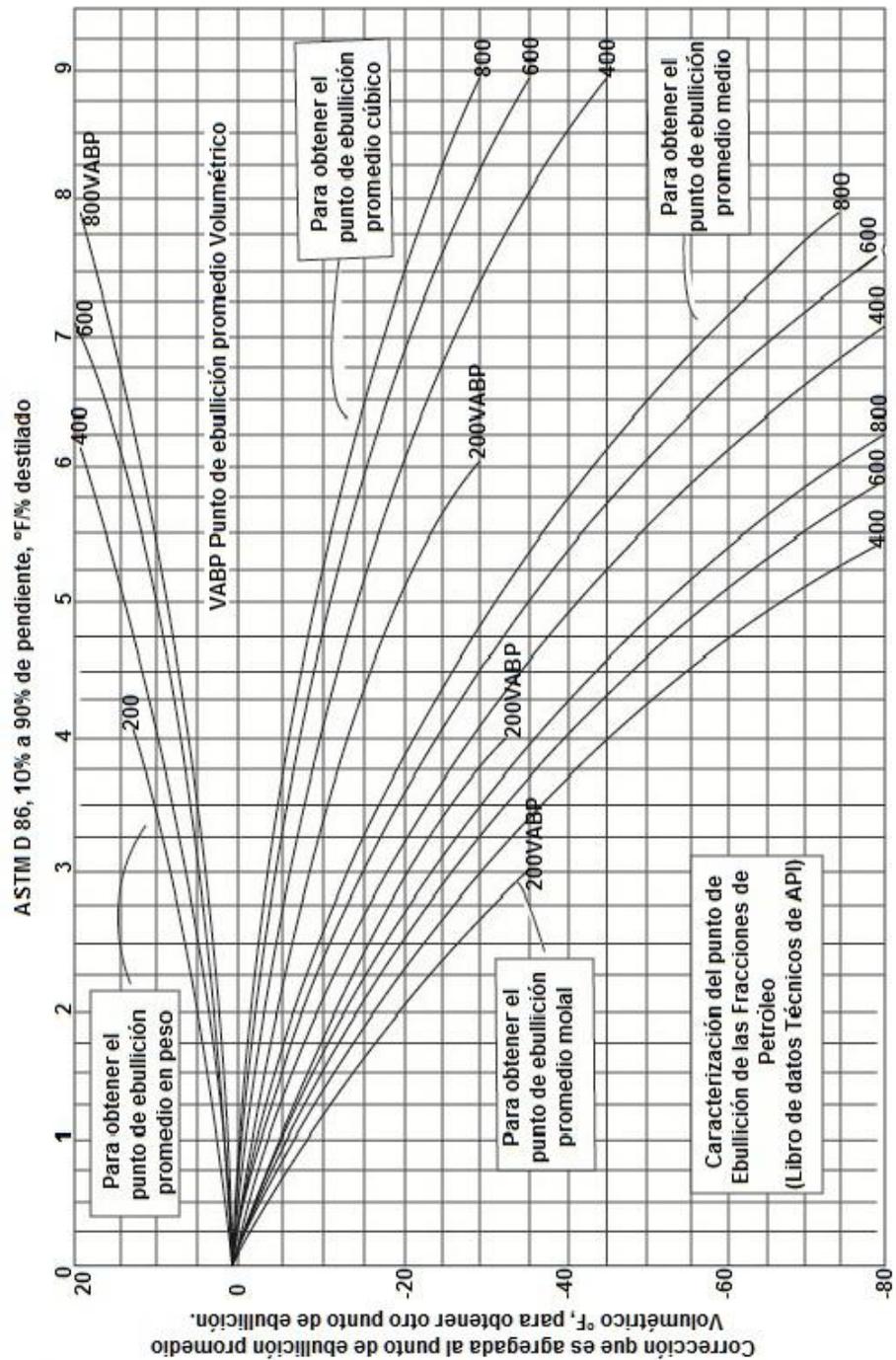
(Fuente: Autores)

4.6. REPORTE ASTM D-86²³

La figura 18, se basa en la corrección realizada a la temperatura de ebullición promedio volumétrico, en función de la pendiente de la curva de destilación ASTM.

²³ Parra, R., 1985. Diseño, Construcción, Montaje y Puesta en marcha de un equipo de destilación de hidrocarburos líquidos, Pp. 18-26.

Figura 18. Factor de corrección de la temperatura promedio volumétrica (TPV) para obtener otra temperatura de ebullición.



(Fuente: Autores según GPSA, Libros de datos técnicos API)

La tabla 23 contiene los factores de corrección para evaluar la temperatura promedio en peso (TPW), temperatura promedio medio (TPMe) y la temperatura promedio molal (TPM).

Tabla 24. Factores de corrección de la TPV para obtener otra temperatura de ebullición (gráfica 18).

MUESTRA	PENDIENTE	FACTOR DE CORRECCIÓN		
		S	FC (TPW)	FC (TPMe)
A1	5.41	19	-42	-72
A2	5.21	14	-37	-61
A3	4.74	12	-36	-58
B1	5.1	13	-41	-66
B2	4.92	14	-39	-64
C1	5.81	16	-51	-85
C2	5.72	17	-51	-83
D1	5.73	17	-50	-82
E1	5.24	13	-39	-65
F1	5.03	12	-37	-62

(Fuente: Autores)

Las siguientes ecuaciones fueron utilizadas para completar el reporte de la curva de destilación ASTM D-86:

- Temperatura Promedio Peso (TPW), (°F):

$$TPW = TPV + F_c \quad (24)$$

- Temperatura Promedio Molal (TPM), (°F):

$$TPM = TPV + F_c \quad (25)$$

- Temperatura Promedio Medio (TPMe), (°F):

$$TPMe = TPV + F_c \quad (26)$$

Donde:

TPV: Para las ecuaciones 24 a 26 se encuentra en la columna 2 de la tabla 18.

Fc: Factor de corrección diferente para cada temperatura, ver tabla 23.

A continuación se presentan los reportes típicos según el método ASTM D-86.

Tabla 25. Reporte del método ASTM D-86

TABLA DE RESULTADOS	A1	A2	A3	B1	B2	C1	C2	D1	E1	F1
Temperatura Promedio Volumétrica (TPV), °F.	546.5	479.7	568	485.7	457.9	498.8	444.3	480.3	491.5	559.9
Temperatura Promedio Peso (TPW), °F.	565.5	493.7	580	498.7	471.9	514.8	461.3	497.3	504.5	571.9
Temperatura Promedio Cubico (TPC), °F.	535.2	464.5	556.3	471	443.8	480.5	425.6	462.2	476.3	546.7
Temperatura Promedio Medio (TPMe), °F.	504.5	442.7	532	444.7	418.9	447.8	393.3	430.3	452.5	522.9
Temperatura Promedio Molal (TPM), °F.	474.5	418.7	510	419.7	393.9	413.8	361.3	398.3	426.5	497.9
Gravedad Especifica (Y)	0.9088	0.92	0.9297	0.8729	0.8849	0.8524	0.827	0.8373	0.8343	0.9679
Factor de Caracterización (Koup)	10.99	10.59	10.81	11.19	10.92	11.49	11.61	11.62	11.72	10.35
Peso Molecular(MW)	187	155	195	166	153	172	153	167	177	182
Temperatura Seudocrítica (sTc), R.	1335	1289	1368	1267	1252	1259	1201	1236	1253	1381
Presión Seudocrítica (sPc), Psia.	820	968	786	914	990	885	991	909	856	836

(Fuente: Autores)

Los datos de los porcentajes de las curvas ASTM se encuentran en la tabla 17 y las gráficas correspondientes a estas curvas se encuentran en las gráficas 10 a 13.

5. RENDIMIENTO DE LAS FRACCIONES PETROLÍFERAS ²⁴

El primer paso consiste en dividir la curva TBP (Punto Verdadero de Ebullición) en porcentaje de volumen y en términos del rango de temperatura del corte. La porción del destilado del TBP se divide en sus cortes tales como gasóleos, queroseno y la nafta, o algún otro producto. El volumen de estos cortes y rangos de temperatura representan el rendimiento de cada producto que se produce como un porcentaje del crudo. La idea de la composición de petróleo permite optimizar la conversión de petróleo crudo en productos de alto valor.

5.1. PUNTOS DE CORTE

Un punto de corte se define como la temperatura en toda la curva de destilación de un determinado crudo que representa los límites (superior e inferior) de una fracción que se producirá. Tenga en cuenta la curva que se muestra en la figura 10, de un aceite crudo típica curva de TBP.

5.2. PUNTOS FINALES

Aunque el punto de corte es una temperatura ideal utilizado para definir el rendimiento de una fracción, los puntos finales son las temperaturas reales terminales de una fracción. Ningún proceso tiene la capacidad de separar perfectamente los componentes de una fracción de los adyacentes. Cuando dos fracciones se separan alguna de los componentes más ligeros permanecen en la fracción más ligera adyacente. Algunos de los componentes más pesados en la fracción encontrar su camino en la fracción más pesada adyacente. Así, la temperatura de ebullición inicial (IBP) real de la fracción será inferior al punto de

²⁴ David S.J Jones & Peter R. Pujado, 2006, Handbook of Petroleum Processing, Springer, Netherlands, 22-26.

corte inicial, y su punto final (EP) será más alto que el punto de corte final correspondiente.

5.3. PUNTOS DE PORCENTAJES VOLUMÉTRICOS

A veces el ensayo se construye de tal manera que se correlaciona las propiedades del petróleo en base al porcentaje del volumen de los componentes. Esto es más fácil que el concepto del punto de ebullición medio y sólo requiere que la curva se divide en un número de secciones volumétricas. La cifra de volumen medio de cada una de estas secciones no es más que la media aritmética del rango de volumen de cada componente. El uso de estas definiciones la determinación de las propiedades del producto pueden proceder mediante las curvas de destilación de los productos, el concepto pseudo componente, y los datos de ensayo.

De la tabla 17 y el intervalo de ebullición (tabla 1), se realiza el rendimiento de los crudos solamente para la fracción nafta (32-204 °C) de las muestras (ver tabla 25).

Tabla 26. Rendimiento de la fracción Nafta en las muestras de estudio

Muestra	API @60 °F	Rendimiento Nafta (%)
A1	24.2	22.8
A2	20.3	29.3
A3	22.7	16.5
B1	30.6	29.3
B2	28.4	34.9
C1	34.5	30.6
C2	39.6	37.6
D1	37.5	34.6
E1	38.1	31.8
F1	14.7	16.7

(Fuente: Autores)

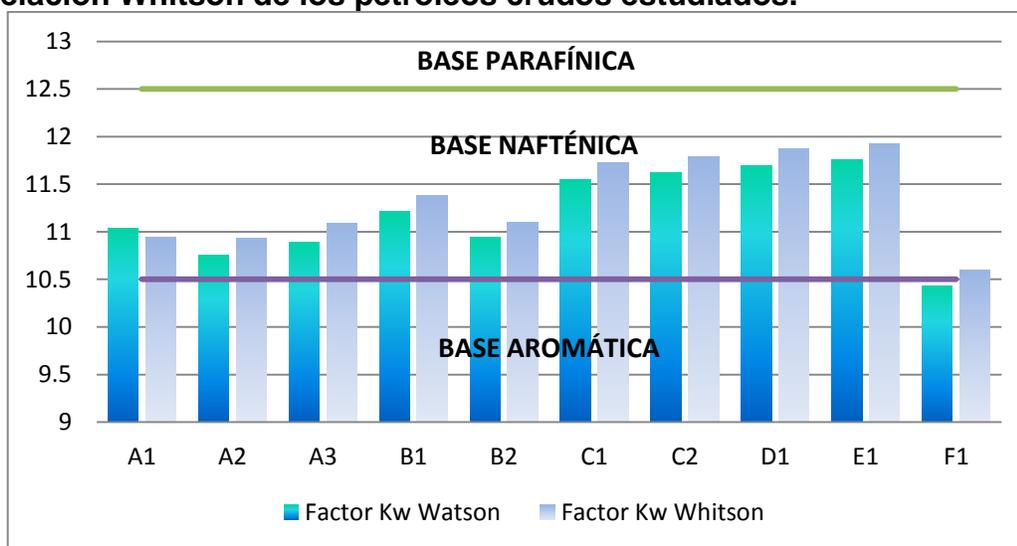
De la tabla 25, se infiere una relación directa entre la gravedad API de los crudos y el rendimiento de las fracciones más livianas.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las curvas de destilación ASTM D86-04 de las muestras de petróleo crudo son similares a bajas temperaturas, y se desvían hasta un 12% a temperaturas más altas. Las curvas crudo son mucho más estrechas, muestra una desviación de máxima de 5% en la temperatura. La técnica ASTM D86-04 es un buen indicador de la distribución del punto de ebullición.

El enfoque de la determinación según la base, se realizó por medio del factor de caracterización Kw (correlación generalizada de Whitson y datos del factor Watson) y la Constante de Viscosidad-Gravedad (VGC), a través de ensayos experimentales, según la norma estándar ASTM D86-04 los cuales posteriormente se corrigieron por presión, craqueo térmico para luego ser convertidos en datos de Puntos de Ebullición Verdaderos (TBP). En la figura 19, se comparan los datos obtenidos del factor de caracterización Kw por los dos diferentes métodos, los cuales se han presentado en las tablas 18 y 21:

Figura 19. Factor de caracterización por el método del Factor de Watson y Correlación Whitson de los petróleos crudos estudiados.



(Fuente: Autores)

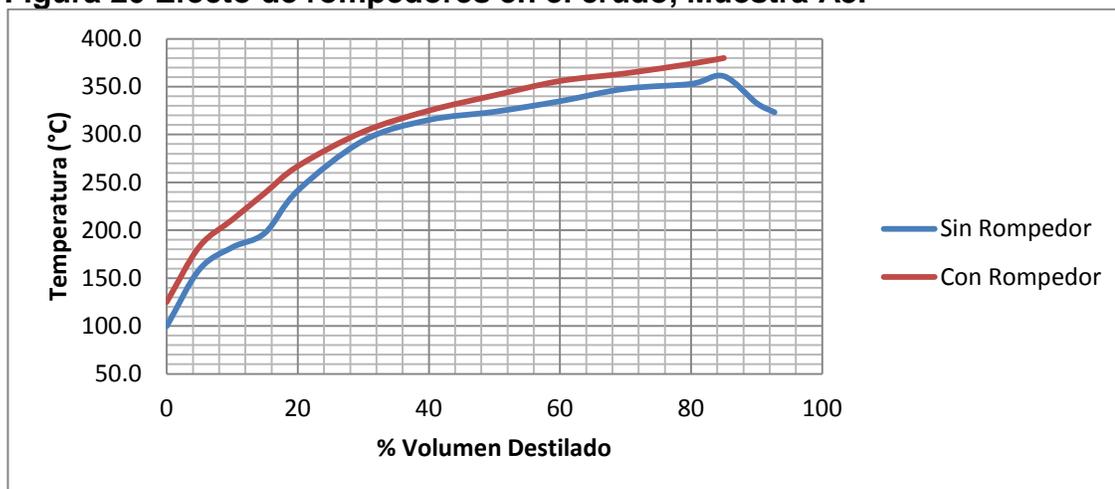
Según la figura 19, las muestras analizadas: A1, A2, A3, B1, B2, C1, C2, D1 y E1 se catalogan como muestras de base nafténicas y la restante: F1, como muestra de base aromática, sólo para la curva de destilación ASTM porque para la correlación generalizada de Whitson se cataloga como una muestra nafténica.

- **Influencia de rompedores de emulsión**

En algunas pruebas se utilizó rompedor para mejorar la deshidratación del crudo, un ejemplo se presenta en la tabla 10 (muestra A3), donde se presenta un aumento de la temperatura de ebullición como consecuencia de la adición máxima de 5 gpt (galones por cada mil galones) de rompedor de emulsión, el cual se compone de sustancias aromáticas. Se compara la destilación de una muestra a dos condiciones (ver figura 20):

1. Separación física: uso de baño de temperatura y centrifuga para lograr la eliminación del agua presente como emulsión en la muestra de crudo.
2. Separación química y física: además de los tratamientos nombrados el agregado 1, a la muestra se le adiciona una baja concentración de surfactante orgánico para facilitar el rompimiento de la emulsión.

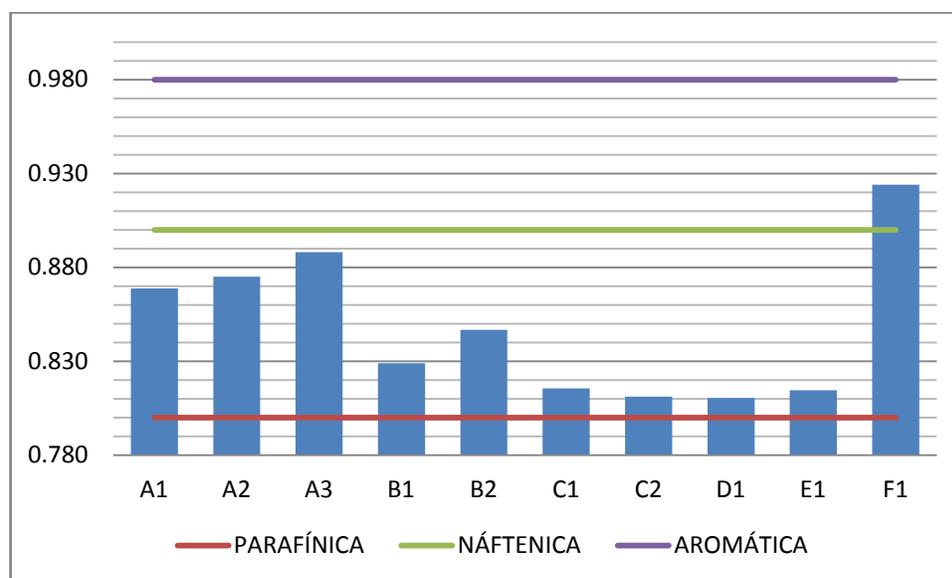
Figura 20 Efecto de rompedores en el crudo, Muestra A3.



(Fuente: Autores)

La caracterización según la base de las muestras, según la Constante de Gravedad - Viscosidad (VGC) se presenta a continuación.

Figura 21 Caracterización por el método Constante Viscosidad Gravedad (VGC).

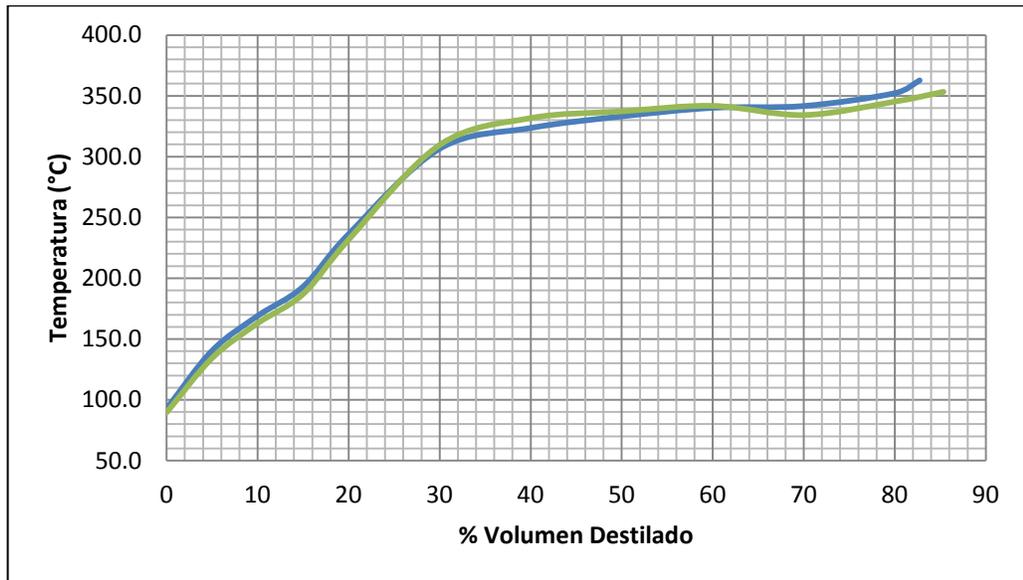


(Fuente: Autores)

Según la figura 21, las muestras A1, A2, A3, son crudos de base Nafténico – Parafínica, con influencia nafténica. Las muestras B1, B2, C1, C2, D1 y E1 son muestras de base Parafínica – nafténica, con influencia parafínica. La muestra F1 es de base Nafténica- aromática, con influencia predominante nafténica.

En algunos casos, las curvas presentan irregularidades en los cortes ligeros ricos en aromáticos (figura 22). Cuando nos desplazamos hacia los cortes pesados, las curvas se hacen regulares ya que el número de isómeros llega a ser muy grande y su temperatura de ebullición y densidad tienen valores muy próximos, un caso particular se presenta en el comportamiento de la curva ASTM D86-04 de la muestra F1 (tabla 19).

Figura 22. Destilación ASTM de la Muestra F1.



(Fuente: Autores)

CONCLUSIONES

- Entre las destilaciones analíticas de interés en este trabajo, se encuentran la ASTM D2887 y la ASTM D86, que pueden relacionarse, mediante correlaciones reportadas en la literatura. En este sentido, se seleccionó la ASTM D86 para su desarrollo, por ser la más completa en cuanto al sistema modelado.
- Se logró caracterizar todas las muestras del presente estudio, a través del método UOP 375-07: Cálculo del Factor de Caracterización UOP y Estimación del Peso Molecular de los Crudos, el cual es el mismo factor de caracterización de Watson, la correlación generalizada de Whitson y el método estándar para el cálculo de la constante viscosidad – Gravedad (VGC), asegurando unos resultados más concretos y fiables al tener en cuenta las distintas variables como lo son: temperatura de ebullición cubica, viscosidad del crudo y la gravedad específica de las fracciones C_{7+} de las muestras analizadas.
- A partir de los datos arrojados por los tres métodos evaluados, se encontró que la caracterización según su base de las muestras de crudo de la Subcuenca de Neiva es la siguiente: las muestras de los campos A, y B, son base mixta: Nafténica- Parafínica, con influencia predominante nafténica; las muestras de los campos C, D y E, son base mixta: Parafínica- Nafténica, con influencia predominante parafínica y la muestra del campo F: Nafténica- Aromática con influencia predominante nafténica.
- A pesar que la temperatura de ebullición, se ve influenciada por agentes desemulsificantes orgánicos de origen aromático, otros métodos que contienen variables distintas a la temperatura se muestran producentes para tener datos

precisos y corroborar la exactitud y confiabilidad de utilizar la metodología de destilación con el fin de caracterizar crudos según su base.

- El hecho de agregar una concentración baja de rompedor de emulsión en alguna muestra de crudo para remover el agua en ésta, produce una atracción intermolecular (mezcla diluida) donde se ve disminuida la presión de vapor de la disolución conlleva a un aumento en la temperatura de ebullición de la muestra en todo su rango de destilación.
- Los rendimientos de la destilación osciló entre el 37% para el crudo de 39.6 ° API y cerca del 15% para la fracción Nafta de 14.7 ° API.
- Los datos encontrados en el presente estudio coinciden y complementan los análisis realizados sobre destilación a crudos de las Subcuenca de Neiva.

RECOMENDACIONES

En este trabajo se presenta la estimación de la curva de destilación a partir de procedimientos estándares de laboratorio, a través de la ASTM D86, sin embargo pueden utilizarse otros métodos con mayor precisión, confiabilidad y un análisis más detallado tales como: TBP, la destilación D-1160 (separada o combinada), la destilación D-2887 simulada a partir de datos de cromatografía gas/liquido²⁵ y la espectrometría de masas. Así, el análisis de petróleo es un tema complejo con una variedad de técnicas. Pero ninguna técnica debe suplantar a la otra. El análisis de Petróleo es una disciplina compleja que necesita un enfoque multidimensional. Y la explicación de los datos que se obtienen requiere interpretación adecuada.

Desafortunadamente, la destilación es una técnica muy intensiva en energía, por lo cual, debería existir un revestimiento exterior que ayudara a mantener el sistema tan cerca como sea posible a un sistema adiabático, por lo que se usa una tapa diseñada para evitar pérdidas de calor en la cabina de destilación. A fin de que se puedan obtener resultados satisfactorios se debe aumentar constantemente el porcentaje de voltaje de la resistencia durante el desarrollo de las pruebas, procediendo con un suministro de calor sin fluctuaciones.

La temperatura de ebullición se ve afectada sustancialmente por un número de condiciones de ensayo, a saber, temperatura ambiente, corrientes de aire, velocidad de calentamiento, y la temperatura del baño del condensador por lo que se describen minuciosamente en el manual del equipo.

²⁵ Watkins, R. N., Petroleum Refinery Distillation., Second Ed., Gulf Publishing, 1981.

Instalar al equipo de destilación un mecanismo de medición simultánea de temperatura tanto para el vapor como para el fondo del matraz, con el fin de evitar un calentamiento superior a los 370 °C y de esta manera controlar los errores por craqueo térmico.

El efecto de las impurezas en el punto de ebullición, si hay un rápido aumento en la primera y la temperatura después permanece constante o casi, se puede suponer que hay un líquido presente mucho más volátil. Si la temperatura es estable al principio, pero aumenta rápidamente cuando la destilación es casi completa, la conclusión que puede extraerse es que una cantidad de líquido menos volátil está presente. En cualquier caso, la temperatura constante se aproximará muy estrechamente al punto de ebullición verdadero, pero sería más satisfactorio, especialmente en el segundo caso, para recoger la mejor porción del destilado por separado, y que lo redestilar y leer el punto de ebullición de nuevo. Si, por otro lado, hay un aumento bastante constante de temperatura a lo largo, la presencia de una o más sustancias, no muy diferente de la volatilidad del líquido puro en sí, es probable, y es imposible determinar el punto de ebullición del líquido puro sin llevar a cabo una destilación fraccionada para eliminar las impurezas.

El factor de caracterización de Watson, no es una verdadera medida de tipo químico y no muestra un valor constante en una serie homóloga; estas desventajas están compensadas por la simplicidad y conveniencia.

BIBLIOGRAFÍA

1. CERUTTI, A. A., La Refinación del petróleo., Tomo I, Ed. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 2002. Pp. 128.
2. CARRILLO, J. Propiedades del Petróleo. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia. 1985. Pp. 61-73.
3. RAND, Salvatore J.; Significance of Tests for Petroleum Products, ASTM International. Seventh Edition. Bridgeport, New Jersey. 2003. Pp 258.
4. GARY, James H & HANDWERK, Glenn E.; Petroleum Refining, Technology and economics. New York. Marcel Dekker, Inc. Fourth Edition. 2001. Pp. 352
5. GERALD L., Kaes. Paper: Some Aspects of Petroleum Refinery Simulation. Nueva York. Marcel Dekker, 2009. Pp 22.
6. SPEIGHT, J.G. Chemistry and Technology of Petroleum. Nueva York. Third Edition. Marcel Dekker. 1999. Pp. 454
7. JONES, David S.J & PUJADO Peter R. Handbook of Petroleum Processing. Netherlands. Edit. Springer, 2006. Pp. 1353.
8. WUITHIER, P., Refino y Tratamiento Químico: el petróleo., Madrid, Cepsa S. A, Marcel Dekker Inc., 1971. Pp.00
9. ASTM International, 2004. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), Designation: D2892 – 04a

10. ASTM International, 2004. Standard Test Method for Boling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, Designation: D2887 –04.
11. ASTM International. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, Designation: D86 – 04. 2004.
12. YOUNG, Sydney. Distillation Principles And Processes, Macmillan &Co., Limited, ST. Martin's Street, London , 1922. Pp 509.
13. KING, C., Procesos de Separación. Editorial Reverte. Barcelona, España, 1980. Pp 117, 120, 163
14. PERRY, R.H. & GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Seventh Edition. Edit. McGraw-Hill. EE.UU. 1997. Sección 13. Pp 87-88
15. WAUQUIER, J-P. El Refino del Petróleo: Petróleo crudo. Productos Petrolíferos. Esquemas de fabricación, Instituto Superior de la Energía. Edición Diaz de Santos. Madrid. 2004. Pp. 462.
16. PERRY, R.H. & GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Seventh Edition. McGraw-Hill. EE.UU. 1997. Section 13. Pp. 86
17. CERUTTI, A. A., La Refinación del petróleo., Tomo I, Ed. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas. 2002. Pp.30-33.
18. SPEIGHT J.G. Handbook of Petroleum Product Analysis. Honeywell Company. Edit., John Willey Sons, Inc., New Jersey. 2002. Pp. 140-146.
19. UNIVERSAL OIL PRODUCT CO. Calculation of UOP Characterization Factor and Estimation of Molecular Weight of Petroleum Oils. UOP Method 375 - 07. Honeywell Company. 2007. Pp. 14.

20. PARRA, R., Diseño, Construcción, Montaje y Puesta en marcha de un equipo de destilación de hidrocarburos líquidos, Edit. Universidad Surcolombiana, Neiva, 1997. Pp. 18-28.
21. AHMED, T. Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 2007. Pp 63-99.
22. ASTM International, 2005. Standard Test Method for Calculation of Viscosity-Gravity Constant (VGC) of Petroleum Products, Designation: D2501 – 91.
23. JONES, David S.J & PUJADO, Peter R. Handbook of Petroleum Processing. Edit. Springer, Netherlands. 2006. Pp. 22-26.

ANEXOS

Anexo A. Manual de operación del destilador manual Koehler, modelo G-142-K-45000

MANUAL DE OPERACIÓN DEL DESTILADOR MANUAL KOEHLER- MODELO G-142-K-45000



Neiva-Huila, Agosto de 2012

ÍNDICE

	Pág.
1. Introducción	
2. Objetivos	
3. Alcance	
4. Especificaciones y accesorios	3
5. Principio de funcionamiento	3
6. Significado y uso	4
7. Elementos básicos del equipo	5
7.1. Dispositivos de medición de temperatura	
7.1.1. Tipos de termómetro	
7.1.2. Accesorios para centrar el sensor de temperatura y evitar fugas en el matraz	
7.1.3. Posición de termómetro en el matraz de destilación	
8. Toma, almacenamiento y acondicionamiento de la muestra	11
8.1. Muestras óptimas para el desarrollo de la prueba	
8.2. Muestras húmedas	
9. Purgado	13
9.1. Operación de purga	
10. Calibración y estandarización	14
10.1. Magnitud del retraso de la temperatura	
11. Procedimiento de operación	16
12. Seguridad y advertencias de riesgos	20
13. Recomendaciones	
Bibliografía	

MANUAL DE OPERACIÓN PARA EL EQUIPO DE DESTILACIÓN MANUAL KOEHLER K-45000

1. INTRODUCCIÓN

En el presente manual se describe la operación del equipo de destilación manual Koehler K-45000, para destilación de petróleo crudo y sus derivados.

Se pretende que los operadores de este equipo conozcan su correcta operación para que no incurran en fallas que interrumpen innecesariamente el procedimiento.

2. OBJETIVOS

- Operar el equipo de manera correcta y segura.
- Minimizar el número de interrupciones al procedimiento por fallas debido a una mala operación.
- Lograr que el equipo trabaje de una manera eficiente.
- Reducir el tiempo total del servicio.
- Describir las técnicas básicas de limpieza y cuidados del equipo, que son responsabilidad del operador.

3. ALCANCE

Este método de prueba cubre la destilación atmosférica de petróleo crudo y sus derivados con el equipo de destilación manual Koehler K-45000 para determinar cuantitativamente las características del punto de ebullición de petróleos crudos y sus productos tales como gasolinas naturales, naftas, kerosenos, gasóleos y combustóleo.

El procedimiento está diseñado para el análisis de la destilación de combustibles, pero no es aplicable a productos que contengan cantidades apreciables de material residual.

4. ESPECIFICACIONES Y ACCESORIOS

- **Especificaciones**

Cumple con las especificaciones de: ASTM D86, D216, D233, D447, D850, D1078, E133; IP 123, 195; ISO 3405; DIN 51751; FTM 791-1001, 791-1015; NF M 07-002.

Modelo: K-45000.

Potencia de calentamiento: 1000 watts.

Requerimientos de energía: 115 VAC 11A, 50/60Hz.

Estilo del calentador: Resistencia eléctrica.

Adquisición de datos: Manual.

Dimensiones: 15.25"x18.25"x19.5" / 39x46x50 cm (largo x ancho x alto).

- **Accesorios**

Matraz de destilación: fondo redondo, con capacidad de 125 ml (A).

Placa de apoyo del matraz: (A): 1 ¼".

Soporte de la probeta de destilado.

Termómetro: ASTM 8C (-2 a 400 °C).

5. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

Con base en su composición, presión de vapor, Punto de Ebullición Inicial (IBP) esperada, Punto Final (EP) esperada, o combinación de ellas, es clasificada la muestra y según esta clasificación se define el arreglo de los aparatos, la temperatura del condensador, y otras variables operativas.

100 ml de la muestra se destilan a condiciones establecidas por el grupo en el que se encuentra la muestra. La destilación se realiza a presión ambiente, condiciones a la cual está diseñada para proporcionar aproximadamente un fraccionamiento de

un plato teórico. Observaciones sistemáticas de las lecturas de temperatura y el volumen de condensado se hacen, en función de las necesidades de los usuarios. El volumen de los residuos y las pérdidas también se registran.

Al final de la destilación, la temperatura de vapor observada puede ser corregida por la presión barométrica, por craqueo térmico y los datos se examinan para el cumplimiento de los requisitos del procedimiento, tales como los tipos de destilación. La prueba se repite si cualquier condición especificada no se ha cumplido.

Los resultados normalmente se expresan en porcentaje recuperado frente a la temperatura correspondiente, ya sea en una tabla o un gráfico de curvas de destilación.

6. SIGNIFICADO Y USO

El método de prueba básico para determinar el punto de ebullición de un producto de petróleo mediante la realización de una destilación sencilla ha estado en uso tanto como ha existido la industria del petróleo. Es uno de los métodos más antiguos de prueba bajo la jurisdicción del Comité D02 de ASTM, que data de la época en que todavía se hacía referencia a la destilación Engler. Dado que el método de prueba ha estado en uso durante un período tan largo, existen enormes cantidades de bases de datos históricos para estimar el uso final de la sensibilidad de los productos y procesos. La destilación característica de los hidrocarburos tiene un efecto importante sobre su seguridad y rendimiento, especialmente en el caso de los combustibles y disolventes. El intervalo de ebullición da información sobre la composición, las propiedades y el comportamiento del combustible durante el almacenamiento y uso. La volatilidad es el principal determinante de la tendencia de una mezcla de hidrocarburos para producir vapores potencialmente explosivos.

1-Baño del condensador	11-Matraz de destilación
2-Cubierta del Baño	12-Sensor de temperatura
3-Sensor de temperatura del Baño	13-Soporte de Matraz
4-Desbordamiento del Baño	14-Plataforma de Soporte del Matraz
5-Drenaje del Baño	15-Conexión a tierra
6-Tubo del Condensador	16-Calentador eléctrico
7-Carcasa	17-Perilla para ajustar el nivel de plataforma de apoyo
8-Ventana de visualización	18-Interruptor
9a-Regulador de voltaje	19-Probeta receptora
9b-Voltímetro o amperímetro	20-Receptor del baño de refrigeración
9c-Interruptor de corriente	21-Cobertura de Receptor
9d-Indicador de luz	
10-Ventilación	

- Matraz de destilación con desprendimiento lateral.

El matraz de destilación será de vidrio resistente al calor, construido con las dimensiones y tolerancias indicadas en la figura. 2. Un matraz de 100 ml también se puede construir con una junta de vidrio esmerilado, en cuyo caso el diámetro del cuello será el mismo que el frasco de 125 ml (ver fig.3a).

- Condensador y el baño de refrigeración.

El volumen y el diseño del baño dependen del medio de refrigeración utilizado. La capacidad de enfriamiento del baño deberá ser suficiente para mantener la temperatura necesaria para el desempeño de condensador deseado (ver fig.3b).

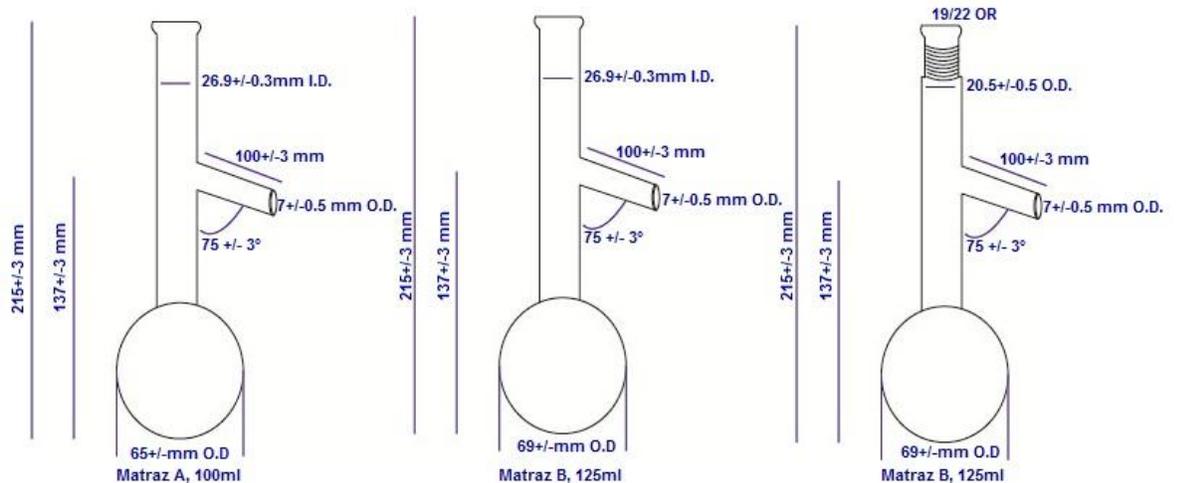
El tubo se proyecta en el extremo superior con un ángulo de 75° con la vertical, la parte del tubo en el interior del baño del condensador mantiene una curva suave con una pendiente media de 15° con respecto a la horizontal con una salida de 10 cm por debajo de la entrada, la parte inferior

saliente del tubo del condensador es curva hacia abajo con una longitud de 76 mm y termina en un ángulo agudo (ver fig.3c).

- Cabina para el matraz de destilación.

La cabina tiene medidas de 447,5 mm de alto, largo 205 mm, de ancho 205 mm, de chapa de un espesor de aproximadamente 0,8 mm (calibre 22) y con una ventana en la parte frontal con diámetro de 10 cm, para observar la punta seca al final de la destilación (ver fig.3d).

Figura 2. Matraz A de 100 ml, matraz B de 125 ml y el matraz B con unión esmerilada, 125 ml



(Fuente: Autores según ASTM D86-04, Figura A2.1.)

- Fuente de calor.

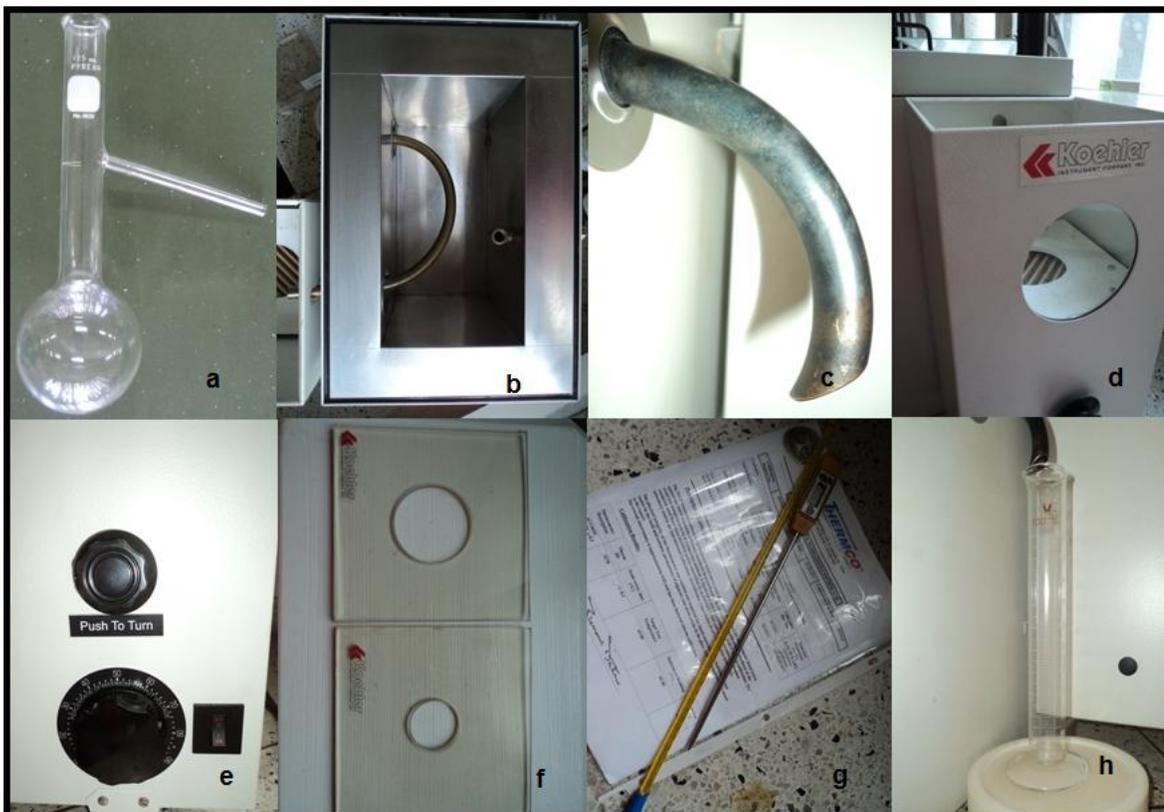
Fuente de calor eléctrico ajustable de 0 a 1000 W, para esto se cuenta con una perrilla giratoria (ver fig. 3e).

- Soporte del matraz de destilación (Placa en cerámica).

La placa de soporte del matraz se puede mover ligeramente en distintas direcciones en el plano horizontal a la posición del balón de destilación para que el calor se aplique directamente en el matraz sólo a través de la apertura central de esta placa. Por lo general, la posición del matraz se establece mediante el ajuste de la longitud del brazo lateral insertado en el condensador (ver fig. 3f).

- El dispositivo de medición de temperatura (ver fig. 3g).
- El cilindro receptor recolector del destilado (probeta graduada).
El cilindro receptor tendrá una capacidad para medir y recoger 100 ml. La forma de la base debe ser tal que el receptor no caiga al vacío (ver fig. 3h).

Figura 3. Partes principales del equipo de destilación manual Koehler K-45000



(Fuente: Autores)

7.1. DISPOSITIVOS DE MEDICIÓN DE TEMPERATURA:

7.1.1. TIPOS DE TERMÓMETROS

El mercurio en los termómetros de vidrio, debe ajustarse al método de análisis estándar a pruebas de Petróleo y productos relacionados, ASTM 7C y ASTM 7F para los termómetros de gama baja, y ASTM 8C y ASTM 8F para los termómetros de rango alto.

Los termómetros que se han expuesto durante un período prolongado por encima de la temperatura observada de 370°C no deberá ser reutilizado sin comprobación del punto de hielo o controlarse como se prescribe en el Método de prueba ASTM E-77, ya que si el termómetro muestra una temperatura de 370°C el bulbo estará acerca a un nivel crítico y el termómetro puede perder su calibración.

Los sistemas de medición de temperaturas distintas a las descritas en el apartado son aceptables para este equipo, siempre que presenten el mismo retraso de temperatura y precisión como el equivalente en el mercurio en de los termómetro de vidrio.

7.1.2. ACCESORIOS PARA CENTRAR EL SENSOR DE TEMPERATURA Y EVITAR FUGAS EN EL MATRAZ

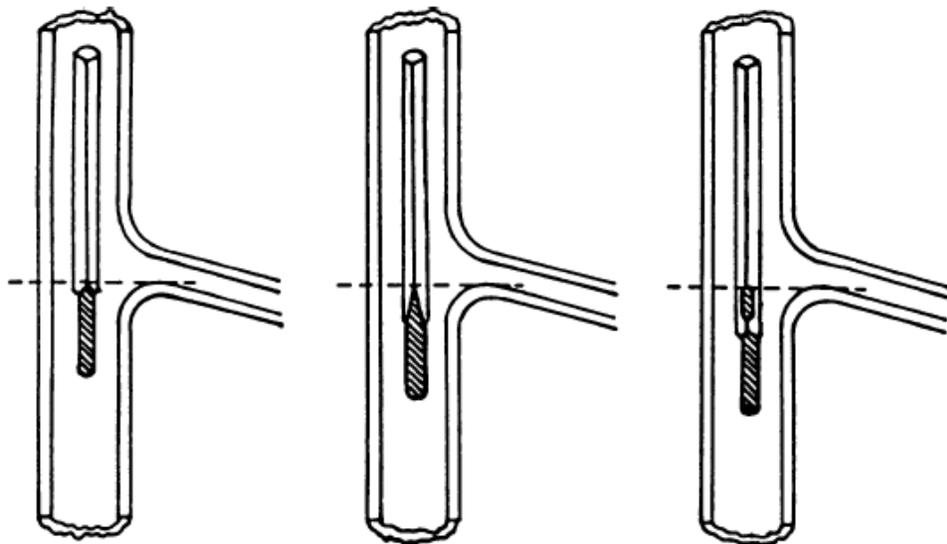
El sensor de temperatura se monta a través de un dispositivo de ceñido mecánico, esmerilado o de silicona, siempre y cuando se mantenga el dispositivo de detección de temperatura centrado en el cuello del matraz y sin fugas de vapor. Se debe tener en cuenta la ubicación del dispositivo de centrado procurando que no oscurezca las lecturas de temperatura al realizar pruebas a productos con un punto de ebullición inicial bajo.

El matraz debe tener una conexión con el tubo de condensación por medio de su brazo lateral sin fugas, por lo que se requiere otro dispositivo de silicona que resista temperaturas elevadas y selle hermético esta unión para evitar pérdidas de vapor.

7.1.3. POSICIÓN DE TERMÓMETRO EN EL MATRAZ DE DESTILACIÓN.

- Con el termómetro, el bulbo es centrado en el cuello y el extremo inferior del capilar esta a la altura del punto más alto en la parte inferior de la pared del tubo de vapor (ver figura 4.). En el caso de un termómetro termopar o de resistencia, siga las instrucciones del fabricante en cuanto a la colocación.

Figura 4. Posición del termómetro según la ubicación del bulbo de mercurio dentro de éste.



(Fuente: ASTM D86-04)

8. TOMA, ALMACENAMIENTO Y ACONDICIONAMIENTO DE LA MUESTRA

La obtención de mediciones precisas, depende en gran medida del protocolo seguido al tomar la muestra de un producto en específico.

Para el muestreo se debe tener en cuenta que clase de producto se va a destilar ya que dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas va a requerir diferentes operaciones para evitar obtener resultados erróneos por pérdida de volátiles; por lo que se hace una explicación minuciosa del proceso que se debe desarrollar para el muestreo, almacenamiento y acondicionamiento según el tipo de producto a destilar teniendo en cuenta su presión de vapor, su punto de ebullición inicial, y punto de ebullición final ya sea teórico o experimental por medio de los métodos de pruebas: ASTM D323, D4953, D5190, D5191, D5482.

8.1. MUESTRAS ÓPTIMAS PARA EL DESARROLLO DE LA PRUEBA

- Si el producto objeto de muestreo tiene puntos de ebullición final menores o iguales a 250°C como gasolinas y naftas se debe tomar la muestra a una temperatura inferior de 10°C, la agitación debe mantenerse a un mínimo. Cerrar el recipiente de la muestra con un sello ajustado. (Advertencia: No llenar completamente el recipiente de muestra debido a la probabilidad de rotura por cambios de temperatura). Si la prueba no es para comenzar inmediatamente después de la recolección, almacenar las muestras como se ya indicó, todas las muestras se mantendrán lejos de la luz solar directa o a fuentes de calor directo. Este tipo de muestras deben ser almacenadas a temperatura de 5 -10° C.
- Si la muestra es de petróleo crudo con un punto de ebullición inicial mayor a 100°C y punto de ebullición final mayor a 250°C se puede mantener a

temperatura ambiente. Después del muestreo, el recipiente de la muestra se debe cerrar ajustado, conservar la muestra a temperatura ambiente o a una temperatura más baja.

Si antes del análisis la muestra no es líquida a temperatura ambiente, se calienta a una temperatura de 9 a 21 °C por encima de su punto de congelación (Método de Prueba ASTM D-97, D 5949 ó D 5985). Si la muestra esta total o parcialmente solidificada durante el almacenamiento, se agita vigorosamente después de la fusión antes de abrir el recipiente de la muestra para asegurar una completa homogeneización.

8.2. MUESTRAS HÚMEDAS

Las muestras que contienen agua no son adecuadas para la prueba.

A continuación, se desarrolla un procedimiento de secado:

- A temperatura ambiente llenar 2 ó más (par) tubos de zanahorias para centrifuga de 100 ml, centrifugar a una velocidad superior de 2000 rpm por 15 minutos, retirar zanahorias, observar la presencia de agua decantada y la formación de emulsión, tomar el 50% del volumen de cada zanahoria y repetir el proceso. El anterior procedimiento garantiza en la mayoría de muestras de crudos livianos, una deshidratación aceptable, por lo cual se puede correr la prueba de destilación.
- Para muestras de crudo mediano y pesado el anterior procedimiento resulta poco efectivo, por tanto, se recomienda someter a la muestra por 20 minutos en un baño maría a una temperatura $60\text{ °C} \pm 3\text{°C}$, luego seguir el proceso mencionado arriba.

- Para evitar explosiones bruscas de agua, usar perlas de ebullición las cuales garantizan una constante circulación del petróleo desde el fondo del matraz a la superficie de la muestra.
- No aplicar ningún tipo de rompedor de emulsión, a razón que estos están formados por algunos componentes aromáticos los cuales alteran el punto de ebullición de las muestras.

9. PURGADO

El purgado es el proceso de eliminación de todo residuo de muestras anteriormente destiladas.

La eficiencia de la limpieza depende principalmente del solvente utilizado (varsol, gasolinas, xileno, tolueno, aire a presión, etc.), ya que debe de ser lo suficientemente fuerte para remover residuos de destilados pesados posiblemente atrapadas en el ducto de destilación.

9.1. OPERACION DE PURGA

- Verificar que el equipo no este caliente.
- Tapar completamente el soporte del matraz con tela absorbente.
- Ubicar un recipiente receptor a la salida del tubo condensador.
- Inyectar solvente en la entrada del tubo condensador, hasta que el solvente salga completamente limpio en el cilindro receptor.
- Quitar el recipiente receptor con el solvente.

- Pasar por medio del tubo del condensador un trozo suave y sin pelusa de algodón humedecido con solvente unido a una cuerda o alambre hasta que salga sin residuos.
- Inyectar aire a presión durante 3 minutos.

10. ESTANDARIZACIÓN

El sistema de medición de temperatura usando otros sistemas de medición a la especificada (termómetros de mercurio en vidrio) debe tener los mismos retrasos de temperatura, el efecto tallo emergente, y la precisión como el equivalente de mercurio en el termómetro de vidrio. La confirmación de la calibración de estos sistemas de medición de temperatura se efectuará a intervalos de no más de seis meses, y después de que el sistema haya sido reemplazado o reparado.

La precisión y la calibración de los circuitos electrónicos deberán ser verificadas por el uso de un banco de precisión estándar de resistencia. Cuando es verificado, no se utilizan algoritmos para corregir la temperatura del retraso y el efecto tallo emergente (vea las instrucciones del fabricante).

La magnitud de la desviación se verificará mediante la destilación de tolueno puro, de acuerdo con este método de ensayo y la comparación de la temperatura de un 50% de destilado con el indicado por el mercurio en los termómetros de vidrio.

Si la lectura de la temperatura difiere en más de 0,2 °C de la temperatura esperada (ver Tabla1), el sistema de medición de la temperatura se considerará defectuoso y no se utilizarán para la prueba.

El tolueno se utiliza como un fluido de verificación ya que simula el retraso de la temperatura de un termómetro de mercurio en vidrio. Conforme a las

especificaciones del Comité de Reactivos Analíticos de la American Chemical Society se utiliza para esta prueba tolueno de grado reactivo. Sin embargo, otros grados también se pueden utilizar, siempre que primero se compruebe que el reactivo es de una pureza suficiente para permitir su uso sin disminuir la exactitud de la determinación.

TABLA 1. PUNTOS DE EBULLICIÓN VERDADEROS DEL TOLUENO Y D 86

TERMOMETRO COMPONENTE	ASTM Punto de ebullición verdadero °C	7C, 7F Punto de ebullición D 86 °C	8C, 8F Punto de ebullición D 86 °C
Tolueno	110.6	109.3	109.9

Fuente: ASTM D86-04

El tolueno se muestra en los manuales de referencia con punto de ebullición de 110.6 °C a 101,3 kPa cuando se mide con un termómetro de inmersión parcial. Debido a que este método de prueba utiliza termómetros calibrados para una inmersión total, los resultados serán más bajos y, en función del termómetro y la situación, puede ser diferente para cada termómetro. Las cifras estimadas son 109.3 °C cuando se utiliza el termómetro de rango bajo y 109.9 ° C cuando se utiliza el termómetro de rango alto.

10.1. MAGNITUD DEL RETRASO DE LA TEMPERATURA

El tiempo de respuesta de un dispositivo de medición de temperatura electrónico es inherentemente más rápido que la de un termómetro de mercurio en vidrio. La medición de la temperatura del montaje de dispositivos de uso general, depende del sensor y su parte exterior, o un sistema electrónico y su software asociado, o

ambos, está diseñado de manera que el sistema de medición de temperatura simule el retraso de la temperatura del termómetro de mercurio en vidrio.

Para determinar la diferencia en el tiempo de espera entre un sistema de medición de temperatura y un termómetro de mercurio en vidrio, analizar una muestra, tales como gasolina, queroseno con el sistema electrónico de medición de temperatura en el lugar y de acuerdo con los procedimientos descritos en este manual.

Los mejores resultados se obtienen con una muestra típica de petróleo crudo del laboratorio. También puede utilizar una mezcla de gama completa con un rango de 5 a 95% de ebullición en menos de 100 °C.

Calcular los valores de la repetibilidad de la pendiente observada (DT / DV) para las diferentes lecturas de la prueba.

Comparar los datos de la prueba obtenidos mediante estos dos dispositivos de medición de temperatura. La diferencia en cualquier momento será igual o menor que la repetibilidad del método en ese momento. Si esta diferencia es más grande, reemplazar el dispositivo de medición electrónica de la temperatura o ajustar los componentes electrónicos involucrados, o ambas cosas.

11. PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN

- Registrar la presión atmosférica prevaleciente.
- Purgar el tubo del condensador (ver punto 8).
- Preparar el baño del condensador con hielo picado y agua, salmuera refrigerada o glicol de etileno refrigerados.
- El calor del cilindro receptor debe estar aproximadamente a una temperatura menor o igual a la del baño del condensador para evitar pérdidas de fracciones livianas en casos de puntos de ebullición inicial bajos, para llevar a cabo esto se utiliza un baño para el cilindro receptor que llegue hasta la marca de 100ml.

- Usar el matraz de 125ml y llenarlo con 100ml de muestra.
- Seleccionar la placa-soporte del matraz con diámetro de hueco de 58 mm (2 pulgadas) para el matraz de 125ml.
- Verter la muestra con precisión en la marca de 100 ml de una probeta graduada con precisión de 1ml, y transferir el contenido al matraz de destilación, evitando que la muestra llegue dentro del tubo desprendimiento lateral.
- Para evitar que el proceso muestre comportamiento irregular de ebullición, es decir golpes, agregar perlas de ebullición al matraz. La adición de unos pocos trozos de porcelana es aceptable para cualquier destilación.
- Ubicar en el matraz el dispositivo de centrado y el sensor de temperatura en la posición ya indicada en el punto 6 del manual.
- Elevar la temperatura de la muestra graduando la resistencia de tal forma que el tiempo hasta la primera gota de destilado o el punto de ebullición inicial sea de 5 a 10 min.

Cualquier material que se evapora durante la transferencia contribuirá a la pérdida, cualquier material que queda en el cilindro receptor contribuirá al volumen destilado y lo que queda en el balón será el residuo.

- Unir el tubo de desprendimiento lateral al tubo del condensador, con un tapón de silicona. Ajustar el matraz en posición vertical para que el tubo de vapor se extienda en el tubo de condensación a una distancia de 25 a 50 mm. Presionar y girar la perilla para mover el soporte del matraz y que encaje perfectamente con el fondo del matraz y poner la tapa.
- Colocar el cilindro receptor por debajo del extremo inferior del tubo de condensación. El extremo del tubo condensador deberá estar centrado en el cilindro receptor y se extenderá en el mismo una distancia de al menos 25 mm, pero sin pasar de la marca de 100 ml. Mantener el baño de temperatura inferior o igual al baño de refrigeración.
- Punto de ebullición inicial (IBP):

Para reducir la pérdida por evaporación de los destilados, se cubre el cilindro receptor con un pedazo de papel secante, o material similar, que se ha cortado para encajar perfectamente en el tubo del condensador. Iniciar la destilación con la punta del deflector simplemente tocando la pared del cilindro receptor. Después de obtener la primera gota de destilado mantener la punta de goteo del condensador en la pared del cilindro receptor. Tenga en cuenta el tiempo de inicio. Observar y registrar el IBP y las demás temperaturas con una precisión de 0,5 °C.

Regular el calentamiento para obtener un volumen recuperado constante. Debido a la configuración del matraz y las condiciones de la prueba, el vapor y el líquido alrededor del tubo de vapor no están en equilibrio termodinámico, por consiguiente la tasa de destilación tendrá un efecto en la medida de la temperatura del vapor. La tasa de destilación Por lo tanto, deberá ser lo más constante posible durante toda la prueba.

-Repita cualquier destilación que no cumpla con los requisitos descritos

- Si un punto de descomposición se observa, por el avance de humos y lecturas erróneas de temperatura que por lo general disminuyen después de realizar cualquier intento de ajustar el calor, termine el calentamiento y permita que el destilado siga goteando en el cilindro receptor.
- En el intervalo entre el IBP y el final de la destilación, observar y registrar los datos necesarios para el cálculo y la notificación de los resultados de la prueba. Estos datos observados pueden incluir lecturas de temperatura en porcentajes de recuperado prescritos o porcentajes de recuperados en las lecturas de temperatura prescrita, o ambas cosas.
- Cuando el líquido residual en el frasco es de aproximadamente 5 ml, a un ajuste final del calor. El tiempo transcurrido desde los 5 ml de residuo líquido en el matraz en el Punto Final (FBP) debe ser máximo de 5 min. Si esta condición no se cumple, repetir la prueba con las modificaciones apropiadas del ajuste final de calor.

Dado que es difícil determinar cuando hay 5 ml de líquido en ebullición en el frasco, esta vez se determina observando la cantidad de líquido recuperado en el cilindro receptor. Si no hay pérdidas de fase inicial, la cantidad de 5 ml en el frasco se puede suponer que se corresponden con una cantidad de 93.5 ml en el cilindro receptor. Esta cantidad tiene que ser ajustada por el valor estimado de la pérdida de fase inicial.

Si la pérdida es mayor a 5 ml a partir del valor corregido a 1 atmósfera de presión, la prueba deberá repetirse.

- Registrar el volumen en el cilindro receptor como porcentaje de recuperación. Si la destilación se suspendió anteriormente con las condiciones de un punto de descomposición, deducir el porcentaje recuperado a partir de 100, el informe de esta diferencia es igual a la suma del porcentaje de residuo y el porcentaje de pérdida, si no se suspende la destilación entonces después de que el matraz se ha enfriado y no hay más vapor observado, desconectar el matraz del condensador, verter su contenido en un cilindro graduado de 5 ml, y con la botella suspendida sobre el cilindro, dejar que el matraz se drene hasta que aumente apreciablemente el volumen del líquido en el cilindro. Medir el volumen de la probeta graduada con una precisión de 0,1 ml, y el registro como porcentaje de residuo.
- Si la intención de la destilación es determinar el porcentaje recuperado a una lectura de temperatura determinada corregir la temperatura por presión. “Elaboración de curvas de destilación de hidrocarburos líquidos pertenecientes a la sub-cuenca de Neiva: Método ASTM D86-04”; Ecuación 1, página 34.”
- Examine el tubo del condensador y el brazo lateral del matraz de depósitos sólido o ceroso. Si lo encuentra, repetir la prueba después de realizar ajustes.

- La temperatura de baño de condensador correcta dependerá del contenido de cera de la muestra y de sus fracciones destiladas. La prueba es llevada a cabo en general usando una sola temperatura de condensación. La formación de cera en el condensador puede ser deducida de:
 - a. La presencia de partículas de cera en la salida del tubo de condensación
 - b. Una rata de recuperación irregular y
 - c. Una mala limpieza del tubo de destilación.

La temperatura mínima que permita la operación satisfactoria será usada.

- CÁLCULOS: “Elaboración de curvas de destilación de hidrocarburos líquidos pertenecientes a la sub-cuenca de Neiva: Método ASTM D86-04”

12. SEGURIDAD Y ADVERTENCIA DE RIESGOS

El uso del equipo involucra operaciones peligrosas y manipulación de sustancias altamente inflamables, por ende no se debe utilizar materiales defectuosos, realizar acciones que puedan provocar corto-circuitos.

La formación de burbujas por presencia de agua y el desbordamiento de la muestra a través de la abertura superior del matraz por lo que el sensor de temperatura debe estar ajustado hermético al matraz y se debe evitar los cambios de temperatura bruscos y siempre utilizar perlas de ebullición.

El equipo utiliza una resistencia eléctrica que suministra energía calórica al matraz de destilación, lo que produce sobrecalentamiento a la cabina del equipo mientras se lleva a cabo la destilación. Estas condiciones extremas de temperatura pueden provocar lesiones a los operarios.

13.RECOMENDACIONES

Para un óptimo desempeño del equipo aumentar el porcentaje de la resistencia antes de que se puedan tener descensos en la temperatura mostrada por el termómetro en el matraz de destilación, manteniendo un goteo constante a una velocidad aproximada de 1ml/min ya que en estos lapsos de tiempo los datos suministrados pueden ser erróneos y llevar a una mala interpretación en las curvas de destilación.

Al iniciar las pruebas generalmente se procede con un precalentamiento de aproximadamente 4 minutos graduando el calor por medio del cambio en el porcentaje de la resistencia del equipo, se estima que se debe mantener solo para el precalentamiento a un porcentaje de voltaje de 80% durante este tiempo. Al proceder con la prueba el porcentaje deberá ser manejado para obtener las temperaturas deseadas en el matraz de destilación. Con las pruebas realizadas a 10 muestras de petróleo crudo “Elaboración de curvas de destilación de hidrocarburos líquidos de la subcuenca de Neiva” se observó que el matraz de destilación no puede ser llevado a una resistencia mayor de 60% en voltaje ya que alcanza su temperatura crítica y puede ocasionar fallas en el instrumento.

El baño del destilador debe quedar limpio y seco al terminar cada prueba, para evitar corrosión por residuos de agua o etilenglicol en las paredes de la cabina.

BIBLIOGRAFIA

1. ASTM International. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, Designation: D86 – 04. 2004
2. ASTM International. Standard Test Method for Inspection and Verification of Thermometers, Designation: E 77- 98. 2003
3. ASTM International. Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products: D 4057- 95. 2000